

N^o D'ORDRE :
2400
SÉRIE A, N^o 1534

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges ALLARD

Agrégé de l'Université,
Assistant à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — MÉTHODE GÉNÉRALE DE STATISTIQUE ET SES
APPLICATIONS A L'ÉNERGÉTIQUE CHIMIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

— 6 FEVR 1935

Soutenues le Février 1935 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.... *Président.*

JEAN PERRIN } *Examineurs*

FRANCIS PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

N° D'ORDRE :
2400
SÉRIE A, N° 1534

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges ALLARD

Agrégé de l'Université,
Assistant à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — MÉTHODE GÉNÉRALE DE STATISTIQUE ET SES
APPLICATIONS A L'ÉNERGÉTIQUE CHIMIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1935** devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.... *Président.*

JEAN PERRIN }
FRANCIS PERRIN..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DEBIERNE.....	T Physique générale et Radioactivité.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	T Physique.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY....	T Physique.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Léon BERTRAND ..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	PAUTHENIER.....	Physique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et théorie des transformations.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	P. JOB.....	Chimie générale.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	PRENANT.....	Zoologie.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	BOHN.....	Biologie animale.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	COMBES.....	Biologie végétale.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	HACKSPILL.....	Chimie.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
G. BRUHAT.....	Physique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
E. DARMOIS.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique.
		G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
		CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie.
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON ..	Mathématiques générales.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MES MAÎTRES :

Messieurs les professeurs

PAUL LANGEVIN et GEORGES URBAÏN

Membres de l'Institut

Hommage de profonde reconnaissance.



MÉTHODE GÉNÉRALE DE STATISTIQUE ET SES APPLICATIONS A L'ÉNERGÉTIQUE CHIMIQUE

Par M. GEORGES ALLARD

Agrégé de l'Université. Assistant à la Faculté des Sciences.

INTRODUCTION

Il semble que la chimie théorique soit entrée dans une nouvelle phase à la suite du travail fondamental d'Heitler et London sur la molécule d'hydrogène : on a indiqué déjà de nombreuses applications de la mécanique quantique à la chimie et il est probable que de nombreux problèmes pourront être résolus en suivant cette voie.

Mais l'un des postulats de la théorie des quanta, sous sa forme actuelle, est l'imprévisibilité du phénomène élémentaire : on ne peut, en général, pas prévoir avec certitude le résultat d'une mesure effectuée sur un système atomique, mais seulement la *probabilité* pour que cette mesure fournisse un résultat quelconque, donné d'avance ; il peut évidemment arriver, comme cas particuliers, que cette probabilité soit nulle ou égale à l'unité. Les seuls résultats que l'on puisse prévoir avec certitude sont relatifs à des ensembles d'un grand nombre de systèmes atomiques semblables et indépendants les uns des autres, car si l'on dispose d'un nombre N de tels systèmes, et si la probabilité d'obtenir un certain résultat est p , on peut être sûr qu'il y aura pN des

systèmes qui fourniront le résultat cherché. La caractéristique de la théorie des quanta, c'est donc l'introduction systématique de considérations statistiques. D'ailleurs l'atomistique classique exigeait déjà, pour pouvoir confronter certains de ses résultats avec l'expérience, l'introduction des méthodes de la mécanique statistique.

La mécanique, qui constituait le type des sciences précises, devient ainsi une science statistique ; il est donc probable que toutes les autres sciences devront adopter la même attitude. En particulier, il devra en être ainsi de la thermodynamique et par suite de l'énergétique chimique : ce n'est pas pour nous surprendre si l'on songe, d'une part, à l'énoncé que Jean Perrin a été conduit à donner du principe de Carnot, d'autre part à ce qu'aucun résultat statistique n'a jamais été en contradiction avec la thermodynamique. Il m'a semblé qu'il serait utile de montrer que l'on peut se passer complètement de la thermodynamique, tous les résultats de cette science pouvant être établis par la mécanique statistique, et cela par les procédés de démonstration qui lui sont propres. C'est un essai dans cette voie que j'ai tenté dans ce travail.

Il y a surtout deux difficultés à surmonter : d'abord introduire la notion de phase, ensuite introduire les notions de mélange et de réaction d'équilibre. Occupons-nous de la première de ces difficultés, et pour cela supposons que nous ayons un corps pur se présentant sous deux phases coexistantes, liquide et vapeur par exemple ; du point de vue thermodynamique classique, la notion de phase est presque intuitive, tandis que, du point de vue moléculaire, il semble qu'elle soit à peu près dépourvue de sens, une molécule passant facilement d'une phase à l'autre ; d'ailleurs, l'existence des phénomènes de tension superficielle nous a habitués à admettre que l'on passe insensiblement d'une phase à l'autre, toutes les lois classiques de l'hydrostatique se trouvant en défaut dans la couche de passage. L'attitude la plus logique, en statistique, sera donc de raisonner toujours

comme si l'on n'avait qu'une seule phase : on aura donc une formule de répartition et une seule, quel que soit l'espace offert à la substance examinée ; cette loi de répartition s'obtiendra, comme l'on sait, en écrivant que la probabilité doit être maximum, compte tenu de la constance de l'énergie et du nombre de particules. Seulement, cette loi de répartition fera naturellement intervenir les interactions entre molécules, et, du point de vue statistique, il y aura deux phases en présence s'il existe deux régions de l'espace dans lesquelles les énergies d'interaction paraissent en moyenne très différentes, avec une petite région intermédiaire qui constituera la couche capillaire ; si cette conception est exacte, le principe de probabilité maximum doit déterminer non seulement la loi de répartition, mais aussi l'existence ou non de plusieurs phases et la répartition des molécules entre ces diverses phases, ainsi d'ailleurs que dans la couche capillaire. Malheureusement le calcul complet est impossible ; nous verrons cependant que le problème peut être résolu si on consent à négliger la capillarité et si on admet qu'il y a une discontinuité brusque entre les deux régions de l'espace où les énergies d'interaction sont en moyenne différentes ; l'accord entre les résultats trouvés et ceux de la thermodynamique nous permettra donc d'affirmer que le principe de probabilité maximum régit bien aussi la coexistence des diverses phases. Il est d'ailleurs parfaitement légitime, pour le but que nous nous proposons, de négliger la tension superficielle, puisque, dans la plupart des cas, la thermodynamique classique le fait.

La deuxième difficulté signalée est moins évidente, et il semble que rien ne soit plus facile que de traiter statistiquement le cas des mélanges. Supposons par exemple que l'on veuille utiliser la méthode de Boltzmann et qu'on ait N molécules d'un premier gaz et N' molécules d'un second gaz ; on évaluera la probabilité de l'ensemble, probabilité qui devra être maximum, en écrivant qu'à chaque complexion des

N' molécules correspondent toutes les complexions possibles des N molécules du premier gaz ; il est bien clair alors que la probabilité de l'ensemble sera le produit des probabilités correspondant à chacun des deux gaz, calculées *comme si ces gaz étaient seuls* et occupaient tout le volume. Cela revient à admettre que l'existence d'un premier gaz n'influe aucunement sur la répartition des molécules d'un autre gaz ; c'est d'ailleurs une hypothèse que fait très couramment la thermodynamique lorsqu'elle admet que l'entropie d'un mélange de gaz est égale à la somme des entropies qu'aurait chaque gaz s'il était seul. Cela pourrait suffire à justifier l'adoption de l'hypothèse énoncée, mais il paraîtra tout de même plus satisfaisant d'imaginer un procédé de calcul de la probabilité qui en dispense ; il semble en effet, à première vue, que les interactions entre molécules différentes étant aussi importantes que celles entre molécules de même espèce, la loi de répartition puisse être différente pour un gaz selon qu'il est seul ou mélangé à d'autres. Nous verrons qu'on peut effectivement trouver une méthode de statistique convenable, mais à condition d'abandonner, encore plus peut-être que ne le font Bose ou Fermi, la notion d'individualité de la molécule, ce qui semble conforme à l'esprit de la théorie des quanta. Cette méthode n'est d'ailleurs qu'une extension de celle de Planck et permet une analyse plus fine de la répartition que les autres méthodes.

Pour plus de clarté, l'exposé qui va suivre sera divisé en plusieurs parties ; pour faciliter la comparaison avec les méthodes connues de Bose-Einstein ou de Fermi-Dirac, nous commencerons par exposer la nouvelle méthode dans le cas d'un gaz unique et nous verrons que les résultats obtenus admettent ceux de Bose ou de Fermi comme cas particuliers ; ensuite nous examinerons le cas d'un seul corps existant sous plusieurs phases ; dans une troisième partie nous étudierons les mélanges homogènes, avec ou sans réaction chimique, et nous verrons que, dans les cas les plus vraisem-

blables, chaque corps obéit à la même loi de répartition que s'il était seul, ou du moins à une loi de répartition de même forme ; il est cependant possible, comme nous le verrons, d'imaginer des cas, dans lesquels il n'en serait plus de même, et où la présence d'un autre corps modifierait considérablement la loi de répartition : il suffira d'admettre, par exemple, que le principe de Pauli s'applique, non à chaque espèce de molécule prise isolément, mais à l'ensemble, c'est-à-dire qu'une case occupée par une molécule d'espèce A ne pourra plus être occupée par une molécule de l'espèce B. Enfin, dans le cas général où l'on aurait plusieurs corps et plusieurs phases, nous aurons à envisager la signification statistique de la règle des phases. Mais auparavant nous rappellerons, dans un chapitre préliminaire, les bases de la mécanique statistique et nous essaierons de voir quelles restrictions dans leur interprétation doit apporter la mécanique ondulatoire.

CHAPITRE PREMIER

Les Bases de la mécanique statistique.

Probabilité a priori. — En mécanique statistique classique, on admet que les mouvements des diverses molécules constituant une substance obéissent aux lois de la mécanique, lois qui sont résumées, comme l'on sait, par les équations d'Hamilton :

$$\left. \begin{aligned} \dot{p}_k &= - \frac{\partial H}{\partial q_k} \\ \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

en désignant, comme on le fait toujours, par H la fonction d'Hamilton, par q_k les coordonnées généralisées, par p_k le moment conjugué de la variable q_k ; p_k et $\dot{q}_k$ sont les dérivées de p_k et q_k par rapport au temps; ces équations d'Hamilton sont valables aussi bien en mécanique relativiste qu'en mécanique newtonienne. Le nombre des variables q_k est égal au nombre de degrés de liberté du système envisagé, et, pour simplifier l'écriture, nous supposons que ce nombre est deux; il est cependant bien entendu que les résultats obtenus sont tout à fait généraux.

On peut se représenter le mouvement du système en figurant, à chaque instant, l'état de ce système par un point dans un espace à quatre dimensions, celles-ci étant q_1 , q_2 , p_1 et p_2 ; cet espace est ce que l'on appelle, avec Gibbs, l'extension en phase. Considérons, dans cet espace, un volume ω ; au cours du temps, les points de ce domaine se déplacent en

obéissant aux *mêmes* équations canoniques et continuent à définir un certain domaine ; supposons qu'à l'instant t' ce domaine ait une étendue ω' ; le théorème de Liouville affirme que l'on a :

$$\omega = \omega', \quad (2)$$

c'est-à-dire que le volume ω reste constant au cours du temps.

Du point de vue de la mécanique statistique, ce théorème est extrêmement important : si, en effet, une molécule se déplace en obéissant *rigoureusement* aux lois de la mécanique, et si, à un instant t , nous savons que le point représentatif est *quelque part* dans un certain domaine d'extension en phase de volume ω , nous pouvons affirmer qu'ultérieurement il se trouvera encore dans un domaine de volume ω dont nous pourrions, au besoin, déterminer les frontières. C'est pourquoi il est possible d'admettre que la *probabilité de présence d'une molécule dans des domaines égaux d'extension en phase est la même*. La méthode de la mécanique statistique sera alors la suivante : on divisera tout le domaine d'extension en phase correspondant à un problème en domaines égaux et on étudiera les façons de répartir les molécules entre ces divers domaines en admettant que la probabilité *a priori* pour qu'une molécule se trouve dans l'un de ces domaines est la même pour tous.

Remarque. — On n'a le droit d'opérer comme nous venons de le dire que si les molécules sont indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire si les interactions sont nulles ; mais comme alors on sait qu'on a affaire à un gaz parfait, cela semble limiter beaucoup la portée de la mécanique statistique. C'est qu'en effet, si les molécules sont indépendantes les unes des autres, on peut appliquer le théorème de Liouville au mouvement de chaque molécule et les indications qui précèdent concernant la marche à suivre auront un sens ; si, au contraire, les molécules ne sont pas indé-

pendantes, on ne pourra appliquer le théorème de Liouville qu'au mouvement de l'*ensemble* des molécules. En d'autres termes, dans le premier cas le mouvement est représentable par N points se déplaçant dans un espace à six dimensions alors que, dans le second, ce mouvement n'est représentable que par *un seul* point se déplaçant dans un espace à $6N$ dimensions.

On peut cependant, au moins partiellement, tourner la difficulté en admettant que la somme de toutes les actions des autres molécules sur l'une d'entre elles est, en moyenne, indépendante de la position ou de la vitesse des molécules autres que celle que l'on considère. Ceci n'est évidemment légitime que si la répartition des molécules dans l'espace n'est pas par trop différente de la répartition la plus probable ; ce sera admissible pour un système dont l'évolution macroscopique s'effectue avec une vitesse mesurable, ce ne le serait probablement plus pour une réaction chimique explosive. On pourra alors admettre que chaque molécule se meut comme si elle était seule, à condition d'introduire, dans l'expression de son énergie, un terme représentatif de la valeur moyenne des interactions ; ce terme pourra, naturellement, dépendre du nombre de particules, du volume dans lequel ces particules sont astreintes à se déplacer, et même de la position de la molécule envisagée, bien que cette dernière influence ne paraisse devoir entrer en ligne de compte que si l'on voulait traiter les phénomènes capillaires. Dans ces conditions, et avec une assez bonne approximation, le mouvement de chaque molécule, prise individuellement, sera régi par un système d'équations canoniques, et le théorème de Liouville sera applicable. Mais il faut remarquer que l'énergie de l'ensemble, c'est-à-dire celle que nous pouvons espérer mettre en évidence par des phénomènes thermiques par exemple, n'est pas égale à la somme des énergies des molécules constitutantes, car si l'énergie cinétique de chaque molécule, ainsi que l'énergie provenant de champs

extérieurs, n'est bien comptée qu'une seule fois dans cette somme, l'énergie d'interaction sera comptée deux fois. Nous aboutissons à des résultats qui sont voisins de ceux de la théorie du champ self consistant en mécanique ondulatoire ; dans cette théorie, en effet, le mouvement de chaque particule est régi par une équation de Schrödinger dans laquelle l'énergie potentielle contient le potentiel moyen créé par les autres particules, mais l'énergie totale n'est pas égale à la somme des énergies des particules : il faut en retrancher, au moins en première approximation, une fois l'énergie mutuelle, qui a été comptée deux fois.

Mécanique statistique et principe d'incertitude. — Nous avons dit qu'il fallait diviser tout le domaine d'extension en phase en domaines égaux, ou, comme nous dirons, en *cellules* égales ; mais quel doit être le volume de ces cellules ? La statistique classique de Boltzmann admet que ce volume peut être infiniment petit, les statistiques quantiques lui donnent au contraire une valeur hf , où h est la constante de Planck et f le nombre de degrés de liberté de la molécule. Cette différence est liée à l'existence des relations d'incertitude. Supposons encore, toujours pour simplifier l'écriture, que le nombre de degrés de liberté soit deux et soient q_1, q_2, p_1, p_2 les coordonnées généralisées et les moments conjugués qui décrivent le mouvement de la particule ; on peut chercher à *mesurer*, à un instant t quelconque, les valeurs de ces quatre quantités ; on n'y arrivera, en général, qu'en commettant des erreurs $\Delta q_1, \Delta q_2, \Delta p_1$ et Δp_2 ; la mécanique classique, même relativiste, admet implicitement le postulat fondamental que ces erreurs peuvent être rendues aussi faibles qu'on le désire, et cela, même lorsque l'on détermine *simultanément* les quatre quantités q_1, q_2, p_1, p_2 . Cependant, l'existence de phénomènes comme l'effet Compton permet de montrer, comme l'ont fait Heisenberg et Bohr, en s'appuyant seulement sur des lois classiques et sur des résultats expérimentaux,

taux indiscutables, qu'il ne peut en être ainsi à cause de l'interaction que l'on doit *nécessairement* établir entre la particule et l'appareil de mesure ; on ne pourra, par exemple, déterminer la *position* de la particule, c'est-à-dire les variables q_1 et q_2 , qu'en l'éclairant au moyen d'une lumière convenable : elle subira un choc (effet Compton) qui, en troublant son mouvement ultérieur, s'opposera à une connaissance précise de sa *quantité de mouvement*, c'est-à-dire des variables p_1 et p_2 . Il y a donc là contradiction entre les bases fondamentales de la mécanique et l'expérience. La mécanique quantique est exempte de cette contradiction puisqu'elle montre que les erreurs $\Delta q_1, \Delta q_2, \Delta p_1, \Delta p_2$ ne peuvent être toutes nulles ; elles seront telles qu'elles devront vérifier les inégalités suivantes :

$$\begin{array}{ll} |\Delta q_1 \quad \Delta q_2| \geq 0 & |\Delta p_1 \quad \Delta p_2| \geq 0 \\ |\Delta q_1 \quad \Delta p_1| \geq h & |\Delta q_2 \quad \Delta p_2| \geq h \\ |\Delta q_1 \quad \Delta p_2| \geq 0 & |\Delta q_2 \quad \Delta p_1| \geq 0, \end{array}$$

où h est la constante de Planck ; le fait que h n'est pas nul implique donc bien que les quatre quantités précédentes ne soient pas toutes nulles.

Voyons donc quelles seront les répercussions de ce fait sur la mécanique statistique. Nous avons dit qu'il nous faudrait diviser le domaine total d'extension en phase en domaines élémentaires égaux et que nous admettrions que la probabilité *a priori* pour qu'une molécule se trouve dans l'un de ces domaines est la même pour tous ; mais la grandeur de ces domaines élémentaires reste jusqu'à présent indéterminée, et peut même être égale au domaine entier. Si nous voulons préciser davantage le comportement de notre système de particules, nous devons, portant par exemple notre attention sur une molécule déterminée, chercher à mesurer les coordonnées q_1, q_2, p_1, p_2 de cette molécule à un instant donné ; nous ferons cette mesure avec des erreurs $\Delta q_1, \Delta q_2, \Delta p_1, \Delta p_2$; nous pourrons alors affirmer, si ces erreurs sont petites, que,

à l'instant t , la molécule se trouve dans un domaine d'extension en phase égal au produit $\Delta q_1 \Delta q_2 \Delta p_1 \Delta p_2$, et, d'après le théorème de Liouville, nous pourrions aussi affirmer que la molécule se trouvera, à tout instant, dans un domaine d'égale grandeur ; c'est cette grandeur que nous prendrons, dans nos calculs, comme mesure de la cellule élémentaire. Si nous voulons que nos résultats aient la plus grande précision possible, nous devons imaginer que la mesure a été faite avec la plus grande précision théoriquement possible, c'est-à-dire que le produit des quatre erreurs $\Delta q_1 \Delta q_2 \Delta p_1 \Delta p_2$ devra être le plus petit possible.

La mécanique classique postule que ces quatre quantités peuvent être, simultanément, aussi petites qu'on le veut : on devra donc décomposer le domaine total d'extension en phase en domaines élémentaires pouvant être *infinitement petits*, et c'est ce qu'a fait Boltzmann.

La mécanique quantique, au contraire, admet, avec les relations d'incertitude, que chacun des deux produits $\Delta q_1 \Delta p_1$ et $\Delta q_2 \Delta p_2$, ne peut être inférieur à la constante de Planck h ; si l'on se place dans les meilleures conditions possibles, ils deviendront égaux à h et leur produit vaudra h^2 ; si, au lieu de deux degrés de liberté, il y en avait f , la quantité à considérer vaudrait hf . Nous retrouvons ainsi la condition mentionnée précédemment, et l'on peut sans doute considérer les succès des statistiques quantiques comme une justification, très indirecte il est vrai, mais pourtant très sérieuse, des considérations d'Heisenberg.

Indiscernabilité des molécules. — Avant de clore ce chapitre préliminaire, il nous reste encore une question à étudier. Nous basons la statistique sur le théorème de Liouville, lequel est une conséquence des équations de Hamilton, c'est-à-dire de la mécanique classique, et nous lui superposons, pour déterminer la grandeur de nos cellules élémentaires, des considérations purement quantiques : n'y a-t-il pas là

encore une contradiction que le succès peut justifier mais qui n'en est pas moins intolérable du point de vue logique ? En d'autres termes, le théorème de Liouville a-t-il encore un sens du point de vue quantique ? Pour qu'il en soit ainsi, il faut qu'il en soit de même des équations fondamentales de la mécanique classique, et l'on sait que c'est précisément le cas : ces équations sont des conséquences *rigoureuses* de la mécanique ondulatoire quand on les applique, non pas aux coordonnées et aux composantes de la quantité de mouvement d'une particule, mais bien aux valeurs *moyennes* de ces quantités, moyennes qui sont susceptibles d'une définition précise. Il en résulte que le théorème de Liouville est applicable, en mécanique quantique, à ces valeurs moyennes et à elles seules ; mais il est bien évident que ce fait doit avoir sa répercussion sur la façon d'appliquer ce théorème. Il semble que la façon la plus logique d'en tenir compte soit la suivante : si nous n'avions qu'une seule molécule, nous ne pourrions connaître son mouvement, mais si nous en avons un très grand nombre, nous pourrions imaginer qu'on les remplace par un nombre égal de points se mouvant suivant les lois classiques, étant entendu qu'à chaque instant, il y a une *molécule réelle* pratiquement confondue avec chacune de ces *molécules virtuelles*, mais que ce n'est pas toujours la même, nos molécules virtuelles représentant donc, à chaque instant, la position moyenne des molécules réelles. La répartition des molécules virtuelles, la seule pour la connaissance de laquelle nous puissions appliquer le théorème de Liouville, n'a donc qu'un seul caractère commun avec celle des molécules réelles, c'est que, dans un même domaine d'extension en phase, il y en a le même nombre. Pour que la répartition que nous déterminerons pour les molécules virtuelles soit applicable aux molécules réelles, il faudra donc qu'elle ne dépende absolument que du nombre de points présents dans un domaine élémentaire d'extension en phase et que les molécules soient dépouillées, au maxi-

mum, de toute individualité. Pour parvenir à ce résultat, le plus simple est d'opérer de la façon suivante : on raisonnera *uniquement* sur les cellules élémentaires en attribuant à ces cellules, outre les propriétés qui servent à les définir, celle de contenir un nombre déterminé de particules.

En résumé, il semble que nous devrions obtenir des résultats satisfaisants si nous admettons :

1° Que le mouvement de chaque molécule est régi par un système d'équations canoniques correspondant à une énergie bien déterminée, l'énergie totale étant d'ailleurs différente de la somme des énergies de chaque molécule ;

2° Que les domaines élémentaires d'extension en phase ont une étendue h^f ;

3° Que les calculs statistiques portent *uniquement* sur les cellules d'extension en phase, les molécules n'intervenant que par le nombre qu'en contient chaque cellule.

Nous allons voir, dans le prochain chapitre, comment l'application la plus simple possible de ces principes nous conduit à une loi de répartition en parfait accord avec la Thermodynamique et comprenant, comme cas particuliers, les statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac.

CHAPITRE II

Systèmes homogènes du premier ordre.

Établissement de la loi de répartition. — Comme nous l'avons dit dans l'introduction, nous n'envisagerons, dans ce chapitre, que le cas d'un gaz unique, de façon à permettre une comparaison facile avec les statistiques bien connues de Bose et de Fermi. Imaginons donc un gaz constitué par un nombre N , fixé, de molécules toutes indiscernables entre elles et assujetties à rester dans un espace V également fixé ; ce sera par conséquent le cas d'un gaz chimiquement et mécaniquement isolé ; nous le supposerons en outre thermiquement isolé, ce qui fait que l'énergie totale U sera également déterminée. Pour abréger le langage, nous raisonnerons comme si les lois classiques s'appliquaient aux molécules elles-mêmes alors que nous savons qu'elles ne s'appliquent qu'aux molécules virtuelles que nous avons envisagées à la fin du chapitre précédent, mais il serait très facile, au prix d'une simple complication verbale de rétablir un raisonnement tout à fait rigoureux.

Soient $q, q', \dots, p, p', \dots$ les variables dynamiques utilisées. Une répartition quelconque des N molécules sera définie par ce fait qu'il en existera n_1 dont le point représentatif aura des coordonnées comprises entre q_1 et $q_1 + dq_1$, q'_1 et $q'_1 + dq'_1$, ..., p_1 et $p_1 + dp_1$, ; n_i ayant des coordonnées comprises entre q_i et $q_i + dq_i$, ..., p_i et $p_i + dp_i$... D'après ce que nous avons dit au chapitre précédent, nous allons découper le domaine total d'extension en phase en cellules ayant toutes

le même volume, égal à hf si f est le nombre de degrés de liberté de chaque molécule. Parmi toutes ces cellules, il y en aura g_1 correspondant au domaine partiel d'extension en phase entourant le point $q_1, \dots, p_1, \dots$; de même il y en aura g_2 correspondant au point $q_2, \dots, p_2, \dots$, g_i correspondant au point $q_i, \dots, p_i, \dots$; ces nombres $g_1, g_2, \dots, g_i, \dots$ sont entièrement fixés par la nature du problème à résoudre, et sont les mêmes pour toute répartition; par conséquent, dans nos notations, il y a n_i molécules dont le point représentatif se trouve dans l'une quelconque des g_i cellules correspondant au point $q_i, \dots, p_i, \dots$. Mais ces g_i cellules se décomposeront en plusieurs catégories, et ce sont ces catégories qui caractériseront, en définitive, la répartition: il y en a $g_i^{(0)}$ qui ne contiennent aucune molécule, $g_i^{(1)}$ qui en contiennent une, $g_i^{(2)}$ qui en contiennent deux, ..., $g_i^{(k)}$ qui en contiennent k . Conformément aux principes posés précédemment, nous admettrons que le nombre de complexions correspondant à notre répartition, nombre que nous prendrons comme mesure de la probabilité de cette répartition, est égal au nombre de façons⁽¹⁾ de répartir les g_i cellules en groupes de $g_i^{(0)}, \dots, g_i^{(k)}, \dots$, c'est-à-dire à :

$$\frac{g_i!}{g_i^{(0)}! g_i^{(1)}! \dots g_i^{(k)}! \dots}.$$

Pour l'ensemble de toutes les cellules, nous aurons la probabilité :

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{\prod_{k} g_i^{(k)}!}. \quad (3)$$

(1) G. ALLARD, *C. R.*, 199, 1934, p. 342.

Les nombres $g_i^{(k)}$ doivent évidemment satisfaire aux conditions suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \sum_k g_i^{(k)} &= g_i \\ \sum_{i, k} k g_i^{(k)} &= N, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

auxquelles nous joindrons la condition que l'énergie totale U de l'ensemble est bien déterminée. Nous admettrons d'ailleurs que cette énergie est seulement fonction des nombres n_i et du volume total V . Une autre répartition sera caractérisée par des nombres $g_i^{(k)}$ de cellules différents des précédents, mais tels, d'après ce qui précède, que les quantités g_i , N et U soient les mêmes; si cette nouvelle répartition est telle que les nombres de cellules diffèrent des précédents de quantités petites $\delta g_i^{(k)}$, on devra donc avoir :

$$\left. \begin{aligned} \sum_k \delta g_i^{(k)} &= 0 \\ \sum_{i, k} k \delta g_i^{(k)} &= 0 \\ \sum_{i, k} k E_i \delta g_i^{(k)} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4')$$

Dans la dernière équation (4'), on a posé :

$$E_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} ;$$

dans le cas où il n'y aurait pas interaction entre les molécules, ce nombre E_i serait l'énergie de la molécule; aussi nous arrivera-t-il, pour simplifier le langage, de parler des molécules ayant l'énergie E_i .

(1) L'emploi des dérivées telles que $\frac{\partial U}{\partial n_i}$ a déjà été indiqué par L. Brillouin, Les statistiques quantiques et leurs applications (*Presses Universitaires*, 1930).

Nous allons maintenant écrire, suivant la méthode habituelle, que la répartition la plus probable, que nous supposerons réalisée à l'équilibre, est celle pour laquelle W est maximum lorsque l'on fait varier *uniquement* les $g_i^{(k)}$, étant bien entendu que ceux-ci vérifient toujours les conditions précédentes. Prenons le logarithme de W en remplaçant les factorielles par la formule de Stirling limitée aux deux premiers facteurs; on a :

$$\begin{aligned}\log W &= \sum_i (g_i \log g_i - g_i) - \sum_{i,k} (g_i^{(k)} \log g_i^{(k)} - g_i^{(k)}) \\ &= \sum_i g_i \log g_i - \sum_{i,k} g_i^{(k)} \log g_i^{(k)}\end{aligned}\quad (5)$$

En écrivant que W est maximum, on obtiendra :

$$\delta \log W = - \sum_{i,k} \delta g_i^{(k)} (1 + \log g_i^{(k)}) = 0,$$

cette égalité devant avoir lieu lorsque les conditions (4') sont remplies. On rendra, comme l'on sait, les $\delta g_i^{(k)}$ indépendants en ajoutant, à l'équation précédente, les équations (4') multipliées par des facteurs arbitraires; pour la commodité des écritures, nous multiplierons la première par $(\log \alpha_i + 1)$, la seconde par $-\gamma$, la troisième par $-\beta$, et nous aurons, après réductions :

$$- \sum_{i,k} \delta g_i^{(k)} \left[\log \frac{g_i^{(k)}}{\alpha_i} + k(\gamma + \beta E_i) \right] = 0.$$

Les $\delta g_i^{(k)}$ étant ainsi rendus indépendants, leurs coefficients devront être nuls séparément, ce qui nous conduira à la loi de répartition suivante :

$$g_i^{(k)} = \alpha_i e^{-k(\gamma + \beta E_i)}.\quad (6)$$

C'est cette équation qui caractérise, de la façon la plus

nette, la répartition la plus probable. Les diverses constantes α_i , β et γ , qui y figurent sont déterminées par les relations (4), ainsi que par la valeur de l'énergie totale U . Le nombre n_i de particules correspondant au point $q_i, \dots, p_i, \dots$, sera donné par :

$$n_i = \sum_k k g_i^{(k)} = \alpha_i \sum_k k e^{-k(\gamma + \beta E_i)}.$$

Si l'on reporte la valeur (6) de $g_i^{(k)}$ dans l'expression (5) donnant $\log W$, on obtient :

$$\begin{aligned} \log W &= \sum_i g_i \log g_i - \sum_{i,k} g_i^{(k)} [\log \alpha_i - k(\gamma + \beta E_i)] \\ &= \beta \sum_i n_i E_i + \gamma N + \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i}. \end{aligned} \quad (7)$$

Nous pouvons vérifier facilement que la formule (6) donne bien un maximum de la probabilité en calculant la variation seconde de $\log W$. On a :

$$\delta^2 \log W = - \sum_{i,k} \frac{[\delta g_i^{(k)}]^2}{g_i^{(k)}};$$

or, les $g_i^{(k)}$ sont des nombres essentiellement positifs, d'après leur définition même ; il en résulte que $\delta^2 \log W$ est nécessairement négatif, c'est-à-dire que, pour une répartition un peu différente de celle que détermine la formule (6), la probabilité est beaucoup plus faible. Remarquons d'ailleurs que cette valeur de $\delta^2 \log W$ permettrait d'étudier les fluctuations de répartition. Si W_0 est la probabilité de la répartition la plus probable, et W celle d'une répartition qui en diffère par des valeurs données des $\delta g_i^{(k)}$, on a :

$$W = W_0 e^{- \sum_{i,k} \frac{[\delta g_i^{(k)}]^2}{g_i^{(k)}}}.$$

Cas particulier. — L'examen de quelques cas particuliers aura l'avantage de fixer plus nettement ce qui distingue la méthode proposée des méthodes antérieures de statistique.

1° Nous supposons tout d'abord que le nombre k peut prendre toutes les valeurs possibles depuis zéro jusqu'à l'infini : c'est l'hypothèse fondamentale de la statistique de Bose-Einstein. Il est alors extrêmement facile, à la seule condition que $\gamma + \beta E_i$ soit positif, de former la somme :

$$g_i = \sum_{k=0}^{\infty} g_i^{(k)} = \alpha_i \sum_{k=0}^{\infty} e^{-k(\gamma + \beta E_i)} = \frac{\alpha_i}{1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}} ;$$

cette équation donne la valeur de la constante α_i :

$$\alpha_i = g_i [1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}],$$

et le nombre n_i de particules possédant l'énergie E_i sera :

$$n_i = \sum_{k=0}^{\infty} k g_i^{(k)} = g_i [1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}] \sum_{k=0}^{\infty} k e^{-k(\gamma + \beta E_i)}.$$

Pour calculer la somme figurant encore dans le second membre, il suffit de considérer $\gamma + \beta E_i = x$ comme variable et de remarquer que cette somme est la dérivée, changée de signe, de la somme $\sum e^{-kx}$. On obtient ainsi la formule :

$$n_i = \frac{g_i e^{-(\gamma + \beta E_i)}}{1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}} = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} - 1}.$$

En posant :

$$e^{-\gamma} = \alpha,$$

cette formule devient :

$$n_i = \frac{\alpha g_i}{e^{\beta E_i} - \alpha}.$$

Ce résultat est identique à celui que fournit la statistique

de Bose-Einstein ; bien que les définitions de la probabilité soient très différentes, la même hypothèse sur la possibilité d'accumulation des particules dans une même case conduit au même résultat. On peut d'ailleurs faire aussi la substitution de la valeur de α_i dans l'équation (7) et obtenir la probabilité de la distribution :

$$\log W = \beta \sum_i n_i E_i - N \log \alpha - \sum_i g_i \log (1 - \alpha e^{-\beta E_i}).$$

La probabilité elle-même est identique à celle que fournit la statistique de Bosè Einstein ⁽¹⁾ qui se présente donc comme un cas particulier de la statistique développée ci-dessus. Mais il y a plus : dans certains problèmes et en particulier dans l'étude de l'équilibre entre le rayonnement noir et la matière, on a besoin, comme l'a montré Langevin ⁽²⁾ de connaître le nombre de cellules contenant un nombre déterminé, mettons k , de particules, en l'espèce de photons ; dans la méthode connue de Bose, ce nombre se détermine par un calcul supplémentaire assez délicat ; pour nous, c'est au contraire ce nombre qui est fondamental, c'est celui que donne l'équation (6), et on vérifie facilement que ce nombre est le même dans les deux théories. Dans le cas des photons, le nombre total de particules n'étant pas déterminé, on doit poser $\gamma = 0$, et par suite $\alpha = 1$; en outre, l'énergie E_i est égale à $h\nu$. On a donc :

$$\alpha_i = g_i (1 - e^{-\beta h\nu})$$

et, en reportant dans (6) :

$$g_i^{(k)} = g_i (1 - e^{-\beta h\nu}) e^{-k\beta h\nu},$$

résultat identique à celui que donne Langevin.

⁽¹⁾ Cette identité est liée à l'« insensibilité » des formules logarithmiques.

⁽²⁾ Cours du Collège de France, 1927.

2° En second lieu nous examinerons le cas où k ne peut prendre que les valeurs zéro et un, ce qui est l'hypothèse de la statistique de Fermi-Dirac. Le calcul est encore plus simple. On a :

$$g_i = \sum_k g_i^{(k)} = g_i^{(0)} + g_i^{(1)} = \alpha_i + z_i e^{-(\gamma + \beta E_i)} \\ = \alpha_i [1 + e^{-(\gamma + \beta E_i)}].$$

Le nombre de particules ayant l'énergie E_i sera :

$$n_i = \sum_k k g_i^{(k)} = g_i^{(1)} = \alpha_i e^{-(\gamma + \beta E_i)} = \frac{g_i e^{-(\gamma + \beta E_i)}}{1 + e^{-(\gamma + \beta E_i)}};$$

là encore nous poserons :

$$e^{-\gamma} = \alpha$$

et il viendra :

$$n_i = \frac{\alpha g_i}{e^{\beta E_i} + \alpha}.$$

Le résultat, comme l'on pouvait s'y attendre, est identique à celui que fournit la statistique de Fermi ; comme précédemment, nous pouvons substituer la valeur de α_i dans l'équation (7) et vérifier que l'on obtient la même probabilité que dans la méthode de Fermi, qui se présentera donc, elle aussi, comme un cas particulier de notre méthode générale. On a :

$$\log W = \beta \sum_i n_i E_i - N \log \alpha + \sum_i g_i \log [1 + \alpha e^{-\beta E_i}].$$

Si, d'ailleurs, on remarque que tous les $g_i^{(k)}$ sont nuls sauf $g_i^{(1)}$ qui vaut n_i et $g_i^{(0)}$ qui vaut $g_i - n_i$, la formule rigoureuse (3) devient :

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!},$$

qui est elle-même identique à celle de Fermi.

3° Nous avons donc retrouvé, comme cas particuliers, les résultats des deux statistiques quantiques les plus connues. Mais il est clair que nous obtiendrions, sans difficulté, les lois de répartition correspondant à des hypothèses fondamentales tout à fait quelconques, et pour lesquelles le calcul direct serait sans doute inextricable. Ainsi, par exemple, nous pourrions admettre qu'une cellule d'extension en phase peut contenir zéro, une ou trois particules, mais ne peut en contenir deux ou plus de trois. Nous écririons alors les égalités suivantes :

$$g_i = g_i^{(0)} + g_i^{(1)} + g_i^{(3)} = \alpha_i [1 + e^{-(\gamma + \beta E_i)} + e^{-3(\gamma + \beta E_i)}],$$

$$n_i = g_i^{(1)} + 3g_i^{(3)} = \alpha_i [e^{-(\gamma + \beta E_i)} + 3e^{-3(\gamma + \beta E_i)}].$$

La première fournit la valeur de α_i qu'il n'y a plus qu'à reporter dans la seconde pour obtenir la loi de répartition, sous la forme que l'on considère habituellement. Il est sans doute dénué d'intérêt d'imaginer *a priori* des cas aussi étranges que celui-ci, mais il n'était peut-être pas inutile de noter que, le cas échéant, on aurait là une méthode permettant de traiter des cas très compliqués si ceux-ci se présentaient dans un problème. Nous traiterons seulement, à titre d'exemple, un cas intermédiaire entre ceux de Bose et de Fermi, en supposant que le nombre k peut prendre une valeur quelconque comprise entre zéro et un entier q donné, mais ne peut dépasser cet entier; il existerait une espèce de saturation des cellules. On détermine alors α_i par l'équation :

$$g_i = \sum_{k=0}^q g_i^{(k)} = \alpha_i \sum_{k=0}^q e^{-k(\gamma + \beta E_i)}$$

$$= \alpha_i \frac{1 - e^{-(q+1)(\gamma + \beta E_i)}}{1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}};$$

puis on a :

$$n_i = \sum_{k=0}^q k g_i^{(k)} = \frac{g_i [1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}]}{1 - e^{-(q+1)(\gamma + \beta E_i)}} \sum_{k=0}^q k e^{-k(\gamma + \beta E_i)}.$$

La somme figurant au second membre s'obtient par un artifice analogue à celui que nous avons déjà employé, ce qui donne :

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} - 1} - \frac{(q+1)g_i}{e^{(q+1)(\gamma + \beta E_i)} - 1} \quad (8)$$

Cette formule est assez compliquée, mais on peut la traduire de la façon suivante : le nombre de particules ayant l'énergie E_i est la différence entre ce que serait ce nombre dans l'hypothèse de Bose-Einstein et ce qu'il serait, dans la même hypothèse, si les nombres de cellules g_i et les constantes γ et β étaient rendus simultanément $(q+1)$ fois plus grands. Mais ce n'est là qu'un énoncé verbal, ne traduisant aucune propriété essentielle d'une telle distribution.

Démonstration cinétique de la loi de répartition. — La loi de répartition peut s'établir cinétiquement en considérant les échanges d'énergie dans les chocs. En effet, dans notre conception, un choc consistera dans le passage simultané d'une molécule d'une des $g_i^{(k)}$ cellules contenant k particules ayant l'énergie E_i dans l'une quelconque des $g_j^{(l-1)}$ cellules contenant $(l-1)$ molécules d'énergie E_j , et d'une autre molécule d'une des $g_{i'}^{(k')}$ cellules contenant k' molécules ayant l'énergie $E_{i'}$, dans l'une des $g_{j'}^{(l'-1)}$ cellules contenant $(l'-1)$ molécules ayant l'énergie $E_{j'}$. Le choc inverse consistera à passer de $g_j^{(l)}$ à $g_i^{(k-1)}$ et de $g_{j'}^{(l')}$ à $g_{i'}^{(k'-1)}$. On devra avoir la conservation de l'énergie, c'est-à-dire ⁽¹⁾ :

$$E_i + E_{i'} = E_j + E_{j'}.$$

(1) Nous allons voir, en effet, qu'on a :

$$U = \sum_i n_i E_i + V \frac{\partial U}{\partial V}.$$

En écrivant que l'énergie totale est la même avant et après le choc considéré, on trouve immédiatement l'équation indiquée.

L'hypothèse la plus simple consiste à admettre que la probabilité *a priori* pour prendre une particule dans une cellule bien déterminée parmi celles qui en contiennent k est égale à la probabilité *a priori* pour placer cette même particule dans une cellule également bien déterminée parmi celles qui en contiennent $(k - 1)$; nous désignerons cette probabilité par P_k . Cette hypothèse provient sans doute de ce que cette probabilité est proportionnelle au rapport des poids statistiques des deux cellules entrant en jeu dans ce processus. Si ces poids statistiques sont $k!$ et $(k - 1)!$, la probabilité en question sera proportionnelle à k , comme on le suppose souvent; notons cependant que cette particularisation nous est inutile.

Nous aurons alors, dans le temps dt , un nombre de chocs de l'espèce considérée égal à :

$$P_k g_i^{(k)} P_k g_{i'}^{(k')} P_l g_j^{(l-1)} P_{l'} g_{j'}^{(l'-1)} dt,$$

et, comme nombre de chocs inverses :

$$P_l g_j^{(l)} P_{l'} g_{j'}^{(l')} P_k g_i^{(k-1)} P_{k'} g_{i'}^{(k'-1)} dt.$$

Ces nombres devant être égaux pour qu'il y ait équilibre, on conclut facilement :

$$\log \frac{g_i^{(k-1)}}{g_i^{(k)}} + \log \frac{g_{i'}^{(k'-1)}}{g_{i'}^{(k')}} = \log \frac{g_j^{(l-1)}}{g_j^{(l)}} + \log \frac{g_{j'}^{(l'-1)}}{g_{j'}^{(l')}}.$$

Cette relation devant avoir lieu comme conséquence de la conservation de l'énergie, on doit poser :

$$\log \frac{g_i^{(k-1)}}{g_i^{(k)}} = \gamma + \beta E_i,$$

γ et β étant des constantes; d'où :

$$g_i^{(k)} = g_i^{(k-1)} e^{-(\gamma + \beta E_i)}.$$

Cela constitue une formule de récurrence d'où on tire la loi de répartition :

$$g_i^{(k)} = g_i^{(o)} e^{-k(\gamma + \beta E_i)} = \alpha_i e^{-k(\gamma + \beta E_i)}$$

Théorème H. — L'expression que nous venons de donner pour le nombre de chocs d'une espèce donnée dans le temps dt va nous permettre de démontrer le « théorème H » de Boltzmann, c'est-à-dire de montrer qu'une répartition différente de la plus probable évolue en tendant vers celle-ci. L'ensemble des chocs pouvant toujours se décomposer en groupes, un groupe comprenant les chocs d'une espèce déterminée et les chocs inverses, il nous suffira de montrer que, sous l'influence des chocs d'un seul groupe, la probabilité W croît. Or, d'après ce que nous avons dit, pendant le temps dt , le nombre de cellules $g_i^{(k)}$ varie de :

$$dg_i^{(k)} = -P_k P_{k'} P_l P_{l'} [g_i^{(k)} g_{i'}^{(k')} g_j^{(l-1)} g_{j'}^{(l'-1)} - g_i^{(k-1)} g_{i'}^{(k'-1)} g_j^{(l)} g_{j'}^{(l')}] dt;$$

d'ailleurs $g_{i'}^{(k')}$, $g_j^{(l-1)}$, $g_{j'}^{(l'-1)}$ varient de la même quantité, alors que $g_i^{(k-1)}$, $g_{i'}^{(k'-1)}$, $g_j^{(l)}$ et $g_{j'}^{(l')}$ varient de cette même quantité changée de signe. Ce groupe de chocs fait donc varier $\log W$ de :

$$\begin{aligned} d \log W &= - \sum_{i, k} [1 + \log g_i^{(k)}] dg_i^{(k)} \\ &= - [\log (g_i^{(k)} g_{i'}^{(k')} g_j^{(l-1)} g_{j'}^{(l'-1)}) \\ &\quad - \log (g_i^{(k-1)} g_{i'}^{(k'-1)} g_j^{(l)} g_{j'}^{(l')})] dg_i^{(k)}. \end{aligned}$$

Si l'on pose :

$$\begin{aligned} g_i^{(k)} g_{i'}^{(k')} g_j^{(l-1)} g_{j'}^{(l'-1)} &= X_1 \\ g_i^{(k-1)} g_{i'}^{(k'-1)} g_j^{(l)} g_{j'}^{(l')} &= X_2, \end{aligned}$$

on aura :

$$d \log W = (\log X_1 - \log X_2) (X_1 - X_2) P_k P_{k'} P_l P_{l'} dt,$$

et cette quantité est essentiellement positive parce que le logarithme est une fonction constamment croissante : $X_1 - X_2$ et $\log X_1 - \log X_2$ sont donc nécessairement de même signe. Il en résulte que W ne peut que croître au cours du temps, à moins que $X_1 = X_2$, et nous savons que cette condition fournit la loi de répartition la plus probable.

Remarque I. — Faisons successivement $q = 1$ (c'est le cas Fermi, déjà traité) et $q = 2$ dans l'équation (8). Nous constaterons qu'il n'y a aucun lien simple entre les deux résultats; ceci est intéressant pour la raison suivante : on sait que l'existence du spin des électrons a conduit, dans l'application de la statistique de Fermi au gaz électronique, à doubler le nombre de cellules d'extension en phase g_i en admettant que chaque cellule ne peut contenir plus d'un électron; on aurait pu penser obtenir un résultat comparable en conservant le nombre g_i de cellules et en permettant à chacune d'elles de contenir zéro, un ou deux électrons : le fait que les résultats sont très différents pour les deux cas souligne le caractère tout à fait fondamental du spin, ce que l'on savait bien par ailleurs. Nous retrouverons ce problème des électrons au chapitre consacré aux mélanges.

Remarque II. — La formule (8) va aussi nous permettre d'examiner un peu plus soigneusement le cas de la statistique de Bose-Einstein. En effet, les nombres $g_i^{(k)}$ décroissent en progression géométrique avec k : il est donc bien certain que, pour une certaine valeur de k , ce nombre deviendra inférieur à l'unité, ce qui est dépourvu de toute signification physique; par ailleurs, l'application de la formule de Stirling suppose que tous les nombres $g_i^{(k)}$ sont relativement grands. Nous allons donc nous demander ce que devient la

statistique si on admet que, pour les cellules d'énergie E_i , le nombre maximum q_i de particules dans une même case est tel que :

$$g_i^{(q_i)} = p_i,$$

où p_i est un nombre relativement grand. L'application des formules précédentes donne immédiatement les résultats suivants :

$$q_i = \frac{\log \frac{\alpha_i}{p_i}}{\gamma + \beta E_i}$$

$$x_i = p_i e^{-(\gamma + \beta E_i)} + g_i [1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}]$$

$$\dot{n}_i = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} - 1} \left[1 - \frac{p_i(q_i + 1)}{g_i} \right].$$

Pour que la formule de Bose-Einstein soit applicable, il faut que $\frac{p_i(q_i + 1)}{g_i}$ soit petit, c'est-à-dire que le nombre total g_i de cellules doit être grand vis-à-vis de $p_i(q_i + 1)$ qui, si q_i n'est pas trop petit, est sensiblement égal au nombre de particules contenues dans les p_i cases ayant le plus grand nombre possible de particules.

Signification thermodynamique des constantes de la loi de répartition. — Nous allons reprendre l'étude complète de notre statistique et montrer que ses conséquences peuvent se poursuivre parallèlement à la thermodynamique classique sans présenter de contradictions. Nous ferons cette comparaison en suivant une méthode un peu différente de la méthode habituellement employée et qui aura l'avantage de nous permettre une interprétation plus facile des diverses constantes figurant dans nos équations ; elle nous permettra en outre de retrouver directement l'équation d'état des gaz sans avoir besoin de faire appel au théorème du viriel, et ainsi de traiter plus simplement de la dégénérescence des gaz.

Nous allons considérer un système auquel nous ferons subir une transformation réversible ; une telle transformation étant constituée par une suite continue d'états d'équilibre, la probabilité sera, à chaque instant, donnée par la formule (7) ; nous supposons que, dans cette transformation, on fait varier la température, la pression, le volume et même le nombre de particules, mais nous admettons, ce qui constitue une hypothèse sur l'homogénéité de la substance pendant la transformation, que la variation relative du nombre de cellules d'extension en phase correspondant à une énergie E_i , soit $\frac{\delta g_i}{g_i}$, est égale à la variation relative du volume :

$$\frac{\delta g_i}{g_i} = \frac{\delta V}{V}.$$

Différentions alors l'équation (7) :

$$\begin{aligned} \delta \log W = & \beta \delta \left(\sum_i n_i E_i \right) + \delta \beta \sum_i n_i E_i + \gamma \delta N + N \delta \gamma \\ & + \sum_i \delta g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} + \sum_i \alpha_i \delta \left(\frac{g_i}{\alpha_i} \right). \end{aligned}$$

Mais de :

$$g_i = \sum_k g_i^{(k)} = \alpha_i \sum_k e^{-k(\gamma + \beta E_i)},$$

on tire :

$$\delta \left(\frac{g_i}{\alpha_i} \right) = - \sum_k e^{-k(\gamma + \beta E_i)} k (\delta \gamma + E_i \delta \beta + \beta \delta E_i),$$

et par suite :

$$\sum_i \alpha_i \delta \left(\frac{g_i}{\alpha_i} \right) = - N \delta \gamma - \delta \beta \sum_i n_i E_i - \beta \sum_i n_i \delta E_i.$$

On a donc, en tenant compte de l'hypothèse faite, et après réductions :

$$\delta \log W = \beta \sum_i E_i \delta n_i + \gamma \delta N + \frac{\delta V}{V} \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i}. \quad (9)$$

Il reste à préciser la valeur de δU : l'énergie peut varier parce qu'on fait agir des actions extérieures, telles que champ électrique ou magnétique ; nous admettrons que ces actions sont caractérisées par un paramètre λ (il pourrait évidemment y en avoir plusieurs sans qu'il en résulte d'autre difficulté qu'une complication d'écriture) ; mais, comme nous admettons que l'énergie est aussi une fonction des n_i et de V , et que ce sont là les seules variables entrant dans l'expression de U , nous écrirons :

$$\delta U = \sum_i E_i \delta n_i + \frac{\partial U}{\partial V} \delta V + \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta \lambda.$$

Finalement, en remplaçant $\sum_i E_i \delta n_i$ par sa valeur, l'équation (9) prend la forme :

$$\delta \log W = \beta (\delta U - \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta \lambda) + \gamma \delta N + \delta V \left[\frac{1}{V} \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} - \beta \frac{\partial U}{\partial V} \right].$$

Posons :

$$\varpi = - \frac{\gamma}{m\beta} \quad (10)$$

et

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{V} \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} - \beta \frac{\partial U}{\partial V} \right), \quad (11)$$

m représentant la masse d'une molécule, de sorte que $M = Nm$ sera la masse totale du gaz ; nous pourrions encore écrire l'équation sous la forme :

$$\frac{1}{\beta} \delta \log W = \delta U - \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta \lambda - \varpi \delta M + p \delta V. \quad (9')$$

Pour interpréter cette relation, nous allons d'abord supposer que l'on effectue une transformation laissant le volume et le nombre total de molécules constantes : on ne fait donc varier l'énergie que par l'intermédiaire du paramètre λ ; le travail fourni par le système est alors $-\frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta \lambda$, et, si δQ est la chaleur fournie par ce système, on a :

$$\delta Q = \delta U - \frac{\partial U}{\partial \lambda} \delta \lambda.$$

L'équation (9') prend donc la forme :

$$\delta \log W = \beta \delta Q,$$

ce qui prouve que β est un facteur intégrant de la chaleur élémentaire et doit, par suite, être proportionnel à l'inverse de la température absolue thermodynamique ; nous poserons, avec la notation habituelle :

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (12)$$

T étant la température absolue et k une constante universelle, qu'il ne faut pas confondre avec la lettre k déjà employée pour représenter un nombre entier.

Nous allons maintenant nous placer dans le cas, de beaucoup le plus fréquent en énergétique chimique, où l'on ne fait pas agir d'actions extérieures, c'est-à-dire où $\delta \lambda = 0$. On a dans ce cas :

$$\delta U = T \delta(k \log W) - p \delta V + \varpi \delta M.$$

On s'aperçoit que cette équation devient une relation thermodynamique connue si on identifie $k \log W$ avec l'entropie S , p avec la pression et ϖ avec le potentiel chimique.

On peut chercher ce que devient l'équation (7) quand on remplace β , γ et α_i par leurs expressions en fonction de T , S , p et ϖ . Il vient :

$$\sum_i n_i E_i + V \frac{\partial U}{\partial V} = TS - pV + M\varpi.$$

Cette équation sera identique à une relation thermodynamique connue, déduite de l'hypothèse que U est fonction homogène de S , V et M , à condition qu'on ait :

$$U = \sum_i n_i E_i + V \frac{\partial U}{\partial V} = \sum_i n_i \frac{\partial U}{\partial n_i} + V \frac{\partial U}{\partial V},$$

ce qui signifie que $\frac{U}{V}$ est fonction des seuls rapports $\frac{n_i}{V}$; nous ferons dorénavant cette hypothèse.

Equation d'état. — L'étude précédente nous ayant fourni une expression statistique de la pression, celle-ci doit être identique à l'équation d'état du gaz, ce qui doit permettre une vérification supplémentaire de l'exactitude de nos considérations. Plaçons-nous dans le cas particulier envisagé précédemment dans lequel une cellule peut contenir un nombre quelconque de particules, pourvu que ce nombre soit inférieur à $q + 1$; si $q = 1$, la statistique est celle de Fermi, si q est infini, on a affaire à celle de Bose. Nous avons vu que, dans ce cas, on a :

$$\frac{g_i}{\alpha_i} = \frac{1 - e^{-(q+1)(\gamma + \beta E_i)}}{1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}}$$

et :

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} - 1} = \frac{(q+1)g_i}{e^{(q+1)(\gamma + \beta E)} - 1}.$$

D'autre part, nous pouvons toujours comme nous avons été conduits à le faire dans les cas particuliers de Fermi et de Bose, poser

$$e^{-\gamma} = \alpha;$$

enfin, nous pouvons développer les expressions rigoureuses suivant les puissances croissantes de α ; nous bornerons ce

développement au second ordre, ce qui donnera, si q est supérieur à l'unité :

$$\log \frac{g_i}{\alpha_i} = -\log(1 - \alpha e^{-\beta E_i}) = \alpha e^{-\beta E_i} + \frac{\alpha^2}{2} e^{-2\beta E_i},$$

tout comme si la statistique était celle de Bose. De même on aura :

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{\alpha g_i}{e^{\beta E_i} - \alpha} = \frac{(q+1)\alpha^{q+1} g_i}{e^{(q+1)\beta E_i} - \alpha^{q+1}} \\ &= \alpha g_i e^{-\beta E_i} + \alpha^2 g_i e^{-2\beta E_i}, \end{aligned}$$

et, là encore, tout se passe comme si on avait affaire à la méthode de Bose. En résumé, si nous nous bornons au second ordre en α , ou, plus généralement, à un ordre inférieur à $q+1$, tout se passera comme si la statistique était celle de Bose. Nous pourrions donc nous borner à considérer les deux cas, Bose et Fermi, et admettre que nous avons envisagé toutes les possibilités. Ceci posé, nous examinerons d'abord le cas où α est assez faible (et par suite γ assez grand) pour qu'on puisse se borner au premier ordre en α ; pour les deux méthodes, le résultat est le même :

$$\log \frac{g_i}{\alpha_i} = \alpha e^{-\beta E_i}$$

$$n_i = \alpha g_i e^{-\beta E_i}.$$

On en tire :

$$N = \sum_i n_i = \alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

$$\sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} = \alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = N = \frac{pV + V \frac{\partial U}{\partial V}}{kT},$$

$$\left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\right) V = NkT = RT. \quad (13)$$

Si les interactions entre molécules sont négligeables, $\frac{\partial U}{\partial V}$ sera nul et la relation obtenue n'est autre que la loi connue des gaz parfaits; elle nous donne en même temps la valeur de la constante universelle k . Si, au contraire, les interactions ne sont pas négligeables, on voit que l'équation d'état reste la même à condition d'ajouter, à la pression extérieure p une pression interne Π qui vaut $\frac{\partial U}{\partial V}$.

Dégénérescence des gaz. — Nous pouvons aussi aller plus loin et envisager le cas où l'on ne peut plus se contenter du premier ordre en α ; nous examinerons seulement les deux cas Bose et Fermi suivant la remarque faite un peu plus haut. Le signe $+$ correspondant à la statistique de Fermi et le signe $-$ à celle de Bose, on a alors en toute rigueur :

$$(p + \Pi) V = \pm kT \sum_i g_i \log (1 \pm \alpha e^{-\beta E_i})$$

$$N = \sum_i \frac{\alpha g_i e^{-\beta E_i}}{1 \pm \alpha e^{-\beta E_i}}.$$

Les développements en série sont :

$$\left. \begin{aligned} (p + \Pi) V &= kT \left[\alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i} - \frac{\alpha^2}{2} \sum_i g_i e^{-2\beta E_i} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^3}{3} \sum_i g_i e^{-3\beta E_i} - \dots \right] \\ N &= \alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i} - \alpha^2 \sum_i g_i e^{-2\beta E_i} \\ &\quad + \alpha^3 \sum_i g_i e^{-3\beta E_i} - \dots \end{aligned} \right\} \text{(Fermi).}$$

$$\left. \begin{aligned} (p + \Pi) V &= kT \left[\alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i} + \frac{\alpha^2}{2} \sum_i g_i e^{-2\beta E_i} + \dots \right] \\ N &= \alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i} + \alpha^2 \sum_i g_i e^{-2\beta E_i} + \dots \end{aligned} \right\} \text{(Bose).}$$

Nous poserons alors :

$$\sum_i g_i e^{-\beta E_i} = V f(T). \quad (14)$$

Comme $\beta = \frac{1}{kT}$, il est facile de voir que l'on peut écrire :

$$\sum_i g_i e^{-n\beta E_i} = V f\left(\frac{T}{n}\right),$$

ce qui permet d'écrire les développements en série précédents sous la forme suivante, les signes — correspondant cette fois à la statistique de Fermi :

$$p + \Pi = kT \left[\alpha f(T) \pm \frac{\alpha^2}{2} f\left(\frac{T}{2}\right) + \frac{\alpha^3}{3} f\left(\frac{T}{3}\right) \pm \dots \right]$$

$$\frac{N}{V} = \alpha f(T) \pm \alpha^2 f\left(\frac{T}{2}\right) + \alpha^3 f\left(\frac{T}{3}\right) \pm \dots$$

Remarquons que l'expression $V f(T)$ de la formule (14) n'est autre que la « somme d'états » de Planck dont on sait par ailleurs toute l'importance. Si nous limitons les développements au second ordre en α , on a :

$$p + \Pi = kT \left[\alpha f(T) \pm \frac{\alpha^2}{2} f\left(\frac{T}{2}\right) \right]$$

$$\frac{N}{V} = \alpha f(T) \pm \alpha^2 f\left(\frac{T}{2}\right).$$

L'élimination de α entre ces deux équations donne, en première approximation :

$$p + \Pi = \frac{NkT}{V} \left\{ 1 \pm \frac{1}{2} \frac{N}{V} \frac{f\left(\frac{T}{2}\right)}{[f(T)]^2} \right\},$$

le signe + correspondant à la statistique de Fermi, le signe — à celle de Bose. Un calcul classique montre facilement que, pour les gaz monoatomiques, on doit poser :

$$f(T) = \frac{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3},$$

où h est la constante de Planck. Par suite :

$$(p + \Pi)V = NkT \left[1 \mp \frac{1}{16} \frac{N}{V} \cdot \frac{h^3}{(\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \right];$$

c'est la formule classique de la dégénérescence des gaz.

Influence de la pesanteur. — Nous allons vérifier que, si l'on tient compte de l'énergie de gravitation dans l'expression de U , on retrouve le théorème fondamental de l'hydrostatique. Mais il nous faut d'abord remarquer que l'expression que nous avons donnée pour la pression peut être considérée comme une fonction de point parce que, sans autre difficulté qu'une complication d'écriture, nous aurions pu faire le raisonnement qui nous y a conduit en considérant, au lieu du volume total V , un grand nombre de volumes élémentaires v_i ; dans l'équation qui donne δU , le terme $\frac{\partial U}{\partial V} \delta V$ aurait été remplacé par $\sum_i \frac{\partial U}{\partial v_i} \delta v_i$, et nous

aurions eu, pour la pression dans le domaine v_i :

$$p_i = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{v_i} \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} - \beta \frac{\partial U}{\partial v_i} \right),$$

l'indice i se rapportant alors aux seules cellules correspondant au volume v_i . Remarquons de plus que, puisque nous négligeons la capillarité, chaque élément v_i correspond à une énergie bien déterminée, l'énergie totale U étant la *somme* de ces énergies partielles. Nous pouvons donc bien considérer toutes les expressions précédentes comme des fonctions de la cote z . Nous avons alors :

$$\left(p + \frac{\partial U}{\partial V} \right) V = kT \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i}$$

$$g_i = \alpha_i \sum_k e^{-k(\gamma + \beta E_i)}$$

$$U = V \frac{\partial U}{\partial V} + \sum_i n_i E_i.$$

Par différentiation, et en remarquant que U dépend de z d'abord explicitement (avec $\frac{\partial U}{\partial z} = mg \sum_i n_i$), puis par l'intermédiaire des n_i , on obtient :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial z} \right) V = kT \sum_i \alpha_i \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{g_i}{\alpha_i} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{g_i}{\alpha_i} \right) = - \sum_k k e^{-k(\gamma + \beta E_i)} \beta \frac{\partial E_i}{\partial z} = - \frac{1}{kT} \frac{n_i}{\alpha_i} \frac{\partial E_i}{\partial z}$$

$$mg \sum_i n_i + \sum_i E_i \frac{\partial n_i}{\partial z} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial z} + \sum_i E_i \frac{\partial n_i}{\partial z} + \sum_i n_i \frac{\partial E_i}{\partial z}$$

d'où :

$$V \frac{\partial p}{\partial z} = - V \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial z} - \sum_i n_i \frac{\partial E_i}{\partial z} = - mg \sum_i n_i.$$

Comme $\frac{m \sum_i n_i}{V}$ n'est autre que la densité ρ du gaz, on a :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = - \rho g,$$

qui est l'expression analytique du théorème fondamental de l'hydrostatique.

L'activité. — Calculons l'énergie libre ou potentiel thermodynamique à volume constant $\mathcal{F}$. Nous avons vu que l'on a les égalités suivantes :

$$U = TS - pV + M\varpi,$$

$$M\varpi = - NkT\gamma = - RT\gamma.$$

On a donc :

$$\mathcal{F} = U - TS = M\varpi - pV = - RT\gamma - pV.$$

On peut aussi écrire, en posant, comme nous l'avons fait plusieurs fois, $\gamma = - \log \alpha$:

$$\mathcal{F} = RT \log \alpha - pV.$$

Sous cette forme, il est clair que α doit être proportionnel à l'activité telle que Lewis l'a définie, mais le facteur de proportionnalité est actuellement indéterminé, ce qui est d'ailleurs conforme à l'indétermination de l'« état standard » dans la définition de Lewis. Le plus simple est évidemment de supposer que l'activité a_1 est telle que :

$$\mathcal{F} = RT \log a_1,$$

ce qui donne :

$$a_1 = \alpha e^{-\frac{pV}{RT}}; \quad (15)$$

on peut aussi chercher à le déterminer en imposant à l'activité de tendre vers la concentration $\frac{N}{V}$ lorsque celle-ci décroît indéfiniment; or, pendant cette décroissance, la dégénérescence diminue, de même que la pression interne, et alors les formules statistiques tendent asymptotiquement vers celles qui caractérisent la statistique de Boltzmann. On a donc :

$$\frac{N}{V} = \alpha \frac{1}{V} \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = \alpha f(T),$$

et l'énergie libre $\mathcal{F}$ tend vers :

$$\mathcal{F} = RT \left[\log \frac{N}{V} - \log f(T) \right] - RT.$$

Cela nous conduit à poser, dans le cas général :

$$\mathcal{F} = RT \log [\alpha f(T)] - RT \log f(T) - pV,$$

ce qui donne, pour l'activité a_2 , la définition suivante :

$$a_2 = \alpha f(T) \quad (16)$$

Il est possible, d'ailleurs, de donner une troisième définition, plus satisfaisante que les précédentes; pour que l'activité remplace aussi rigoureusement que possible la concen-

tration des gaz parfaits, il faut que l'énergie libre se mette sous la forme :

$$\mathcal{F} = RT \log a_3 + \varphi(T).$$

On y arrivera en introduisant la fonction $f_0(T)$ qui se déduit de $f(T)$ en y annulant les termes d'interaction, et en posant :

$$\mathcal{F} = RT \log a_3 - RT \log f_0(T) - RT;$$

d'où :

$$a_3 = \alpha f_0(T) e^{1 - \frac{pV}{RT}}. \quad (17)$$

Il est d'ailleurs probable que, en pratique, et lorsque la dégénérescence aussi bien que les interactions sont faibles, les deux définitions (16) et (17) sont à peu près équivalentes. Aussi porterons-nous tout de suite notre attention sur la définition (16) pour en tirer quelques remarques concernant un mode possible d'*association* dans les gaz (et sans doute les liquides). Plaçons-nous pour cela dans le cas, déjà assez général, où chaque cellule peut contenir un nombre quelconque de particules, pourvu que ce nombre soit inférieur à un entier $q + 1$. Les formules déjà établies permettent d'écrire :

$$\alpha_i = g_i \frac{1 - \alpha e^{-\beta E_i}}{1 - \alpha^{q+1} e^{-(q+1)\beta E_i}};$$

et le nombre de cellules *non occupées* est donné par :

$$g_i^{(0)} = \alpha_i = g_i \frac{1 - \alpha e^{-\beta E_i}}{1 - \alpha^{q+1} e^{-(q+1)\beta E_i}};$$

il en résulte que le nombre de cellules *occupées*, quel que soit le nombre de particules contenues dans chacune d'elles, vaut :

$$g_i - g_i^{(0)} = \alpha g_i e^{-\beta E_i} \frac{1 - \alpha^q e^{-q\beta E_i}}{1 - \alpha^{q+1} e^{-(q+1)\beta E_i}}.$$

Si le nombre q est supérieur à l'unité, c'est-à-dire si la statistique n'est pas celle de Fermi, et si la dégénérescence est faible, c'est-à-dire si l'on peut négliger les puissances supérieures de x , on a le résultat suivant, qui est d'ailleurs valable en toute rigueur pour la statistique de Bose :

$$g_i - g_i^{(0)} = \alpha g_i e^{-\beta E_i}.$$

En sommant pour toutes les valeurs de l'indice i , on trouvera le nombre *total* N' de cellules occupées :

$$N' = \sum_i g_i - g_i^{(0)} = \alpha \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = \alpha V f(T) = V a_2,$$

d'où :

$$a_2 = \frac{N'}{V}.$$

Ceci nous permet de donner une interprétation très simple de l'activité a_2 qui devient égale à la *concentration des cellules occupées*. En d'autres termes, avec les approximations faites, l'énergie libre est égale à celle qu'aurait un gaz parfait ayant un nombre de molécules égal au nombre de cellules occupées. Si l'on rapproche ce résultat du fait que l'on caractérise habituellement l'*association* par les écarts aux lois des gaz parfaits et que l'on détermine souvent le degré d'association de façon à pouvoir appliquer ces lois, on est conduit à penser que, au moins dans certains cas, l'association résulte de la possibilité, pour une même cellule d'extension en phase, de contenir plusieurs molécules. Il faut d'ailleurs remarquer qu'un tel processus jouit bien des propriétés qu'on attribue plus ou moins implicitement à l'association : on a affaire à un groupe de molécules (en nombre d'ailleurs variable) ne formant pas une espèce chimique, mais qui se trouvent à peu près au même point de l'espace et qui ont des vitesses de translation sensiblement égales, c'est-à-dire formant, au moins transitoirement et du

seul point de vue mécanique, un agrégat fonctionnant comme une particule unique. Il doit d'ailleurs exister d'autres processus d'association, en particulier lorsque les interactions entre molécules sont très importantes comme cela a sans doute lieu dans les liquides fortement polaires ; il n'en reste pas moins que le mode précédent doit sans doute être pris en considération.

CHAPITRE III

Systèmes hétérogènes du premier ordre.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes occupés des applications de la statistique à un corps pur homogène, par conséquent existant sous une seule phase. Comme nous l'avons annoncé dans l'introduction, nous allons maintenant chercher à étendre ces résultats au cas où un corps pur existerait à la fois sous plusieurs phases ; pour la commodité de l'écriture, nous nous bornerons au cas de deux phases, mais s'il en existait trois, les raisonnements seraient évidemment tout aussi valables. Nous ne reviendrons pas sur les points qui ont été exposés en détail dans l'introduction, d'où il résulte d'ailleurs que la loi de répartition trouvée au chapitre précédent, et représentée par :

$$g_i^{(k)} = \alpha_i e^{-k(\gamma + \beta E_i)},$$

s'applique encore intégralement. Nous avons vu aussi que, négligeant les phénomènes capillaires, nous considérerions l'espace comme divisé en deux régions distinctes correspondant à nos deux phases, et dans lesquelles les lois d'interaction sont différentes. Nous pourrions donc expliciter, dans les calculs, l'existence de deux phases en décomposant les ensembles de g_i cellules en deux groupes relatifs chacun à l'une des phases, et caractérisés par un ou deux accents ; nous prendrions des notations analogues pour les énergies,

nombre de particules, ... ; nous aurons donc les deux lois de répartition suivantes :

$$g_i^{(k)} = \alpha'_i e^{-k(\gamma + \beta E'_i)}$$

$$g_i^{(k)} = \alpha''_i e^{-k(\gamma + \beta E''_i)},$$

les constantes β et γ étant les mêmes pour les deux formules. Il faut remarquer que, puisque nous négligeons les phénomènes de tension superficielle, l'énergie totale U peut se décomposer en deux termes, U' et U'' , qui constituent respectivement les énergies des deux phases en présence. On a, par conséquent :

$$E'_i = \frac{\partial U'}{\partial n'_i}, \quad E''_i = \frac{\partial U''}{\partial n''_i},$$

car U' ne doit pas dépendre de la façon dont sont distribuées les molécules de la seconde phase, et réciproquement.

Nos lois de répartition sont donc les mêmes que si chaque phase existait isolément, ce qui fait que, pour chacune d'elles, tous les résultats du chapitre précédent sont valables ; les constantes β et γ doivent, cependant, être égales pour chacune d'elles ; or, nous avons vu que β est proportionnel à l'inverse de la température absolue : deux phases ne peuvent être en équilibre que si leur température est la même ; quant à γ , l'équation (10) prouve qu'il est proportionnel au potentiel chimique : celui-ci doit donc aussi être le même pour chacune des deux phases. Nous pouvons encore en conclure que l'activité, définie par l'équation (17), est aussi la même pour les deux phases : en effet, γ a la même valeur, ainsi que $f_0(T)$ puisqu'on doit *annuler* les termes d'interaction dans $f(T)$ pour avoir $f_0(T)$, et nous allons voir qu'il en est de même pour la pression.

Pour cela nous admettrons, comme cela a été dit dans l'introduction, que c'est encore le principe de probabilité maximum qui fixe l'étendue respective des deux phases en

présence ; en d'autres termes $\delta \log W$ devra être nul lorsque, l'énergie totale et le nombre total de particules restant fixés, on fera passer un certain nombre des groupes de g_i cellules de l'une des phases à l'autre ; ces groupes, que nous distinguerons en remplaçant l'indice i par l'indice s , sont ceux qui correspondent à la surface de séparation. Ceci posé, partons de l'équation qui, dans le cas de deux phases, remplace l'équation (7) du chapitre précédent, et qu'on établit sans difficulté :

$$\log W = \beta \left(\sum_i n'_i E'_i + \sum_i n''_i E''_i \right) + \gamma (N' + N'') \\ + \sum_i g'_i \log \frac{g'_i}{\alpha_i} + \sum_i g''_i \log \frac{g''_i}{\alpha_i},$$

et calculons la variation de cette expression lorsque l'on fait varier les g_i seulement, ce qui produira une variation des constantes β et γ . On aura :

$$\delta \log W = \left(\sum_i n'_i E'_i + \sum_i n''_i E''_i \right) \delta \beta + \beta \left(\sum_i E'_i \delta n'_i + \sum_i E''_i \delta n''_i \right) \\ + (N' + N'') \delta \gamma + \sum_i \delta g'_i \log \frac{g'_i}{\alpha_i} + \sum_i \alpha'_i \delta \left(\frac{g'_i}{\alpha_i} \right) \\ + \sum_i \delta g''_i \log \frac{g''_i}{\alpha_i} + \sum_i \alpha''_i \delta \left(\frac{g''_i}{\alpha_i} \right).$$

Mais on a aussi :

$$\delta U = 0 = \sum_i E'_i \delta n'_i + \sum_i E''_i \delta n''_i + \frac{\partial U}{\partial V'} \delta V' + \frac{\partial U}{\partial V''} \delta V''$$

et :

$$\alpha'_i \delta \left(\frac{g'_i}{\alpha_i} \right) = - n'_i \delta \gamma - n'_i E'_i \delta \beta \\ \alpha''_i \delta \left(\frac{g''_i}{\alpha_i} \right) = - n''_i \delta \gamma - n''_i E''_i \delta \beta.$$

On obtient donc :

$$\delta \log W = -\beta \frac{\partial U'}{\partial V'} \delta V' - \beta \frac{\partial U''}{\partial V''} \delta V'' \\ + \sum_i \delta g'_i \log \frac{g'_i}{\alpha'_i} + \sum_i \delta g''_i \log \frac{g''_i}{\alpha''_i}.$$

Il nous reste à évaluer les $\delta g'_i$ et $\delta g''_i$. D'après ce qui précède, nous devons annuler tous ceux qui ne correspondent pas à la surface de séparation, c'est-à-dire pour lesquels l'indice i est différent des indices s . Quant aux autres, nous devons écrire, par exemple :

$$\delta g'_s = -g'_s$$

et

$$\delta g''_s = +g''_s.$$

Il en résulte que l'on a :

$$\delta \log W = - \left(\sum_s g'_s \log \frac{g'_s}{\alpha'_s} + \beta \frac{\partial U'}{\partial V'} \delta V' \right) \\ + \left(\sum_s g''_s \log \frac{g''_s}{\alpha''_s} - \beta \frac{\partial U''}{\partial V''} \delta V'' \right).$$

Or, si l'on appelle φ le volume correspondant aux cellules g'_s , qui est évidemment le même que celui qui correspond aux cellules g''_s , on aura :

$$\delta V'' = -\delta V' = \varphi,$$

et l'on a vu qu'alors :

$$\sum_s g'_s \log \frac{g'_s}{\alpha'_s} - \beta \frac{\partial U'}{\partial V'} \varphi = \beta p' \varphi \\ \sum_s g''_s \log \frac{g''_s}{\alpha''_s} - \beta \frac{\partial U''}{\partial V''} \varphi = \beta p'' \varphi.$$

On a donc, finalement :

$$\delta \log W = \beta \varphi(p'' - p').$$

Si, comme nous l'avons admis, $\delta \log W$ est nul, cela implique que :

$$p'' = p',$$

c'est-à-dire que la pression est la même de part et d'autre de la surface de séparation des deux phases.

Nous pouvons faire tout de suite une remarque intéressante, qui ne trouvera son plein développement que quand nous étudierons la signification de la règle des phases ; la connaissance de l'énergie totale et du nombre total de particules suffisent pour déterminer les deux constantes β et γ qui caractérisent, en fin de compte, la distribution ; la condition d'égalité des pressions de part et d'autre de la surface de séparation, constituera donc une équation supplémentaire entre ces deux quantités, c'est-à-dire entre la température et le potentiel chimique : celui-ci sera fonction de la température, et il en sera de même de la pression ; en d'autres termes, lorsque nous n'avons qu'une seule phase, il faut se donner *deux* constantes pour définir la répartition, et le système est *bivariant* ; lorsque nous avons deux phases, au contraire, *une seule* constante suffit, le système devient *monovariant*. Il est bien clair que si, au lieu de deux phases coexistantes, il y en avait eu trois, l'égalité des pressions dans les trois phases conduirait à deux relations permettant de déterminer les deux constantes de la loi de répartition, et le système serait *invariant*, température, pression et potentiel chimique étant bien déterminés. Il est non moins évident que, *en général*, la coexistence de quatre phases sera impossible, car on serait conduit à un système de *trois* équations entre *deux* variables : il pourra pourtant se faire que ces trois équations soient compatibles, auquel cas les quatre phases pourront coexister, mais cela suppose l'exi-

stence d'une condition de compatibilité entre les diverses énergies d'interaction, ce qui sera bien exceptionnel.

Remarquons, pour finir, que, la théorie précédente aboutissant à ce résultat que la loi de répartition est la même, pour chaque phase, que si les autres n'existaient pas, les conditions de coexistence étant seulement l'égalité de la température, de la pression et du potentiel chimique, il sera possible de définir la probabilité de chaque phase, la probabilité totale étant simplement le produit de ces diverses probabilités; en d'autres termes, on pourra parler de l'entropie de chaque phase, l'entropie de l'ensemble étant la somme de ces entropies partielles.

CHAPITRE IV

Mélanges homogènes.

Etablissement de la loi de répartition. — Nous allons maintenant examiner le cas, plus complexe que les précédents, où plusieurs espèces de molécules peuvent coexister, mais, pour ne pas compliquer l'exposé, nous supposerons l'ensemble homogène au sens macroscopique du mot. Nous aurons d'ailleurs deux cas à considérer selon que les molécules pourront se transformer l'une dans l'autre ou non ; le premier cas, que nous étudierons en dernier lieu, pourra être celui où il existe une ou plusieurs réactions chimiques d'équilibre entre les divers corps purs constituant le mélange, mais ce pourra être aussi le cas où une même espèce de molécules peut présenter des états énergétiques internes différents : nous aurions par exemple des molécules dans l'état fondamental et des molécules excitées, avec d'ailleurs divers états possibles d'excitation.

Occupons-nous, tout d'abord, du cas où le nombre de molécules de chaque espèce est parfaitement déterminé, car c'est ce cas qui se rapproche le plus de celui qui a été examiné dans les chapitres précédents, et supposons, pour simplifier l'écriture, qu'il n'existe que deux espèces de molécules, A et A'; soient N et N' le nombre de molécules de chaque espèce. Représentons les mouvements de ces $N + N'$ particules par le mouvement de $N + N'$ points dans l'extension en phase, c'est-à-dire en prenant comme coordonnées les variables q et les moments conjugués p ; tous ces points devront se mouvoir dans un certain domaine que, comme précédemment, nous découperons en *cellules* élémentaires

d'étendue hf si f est le nombre de degrés de liberté ⁽¹⁾ ; dans l'une de ces cellules, il pourra y avoir, en général, un certain nombre de points représentant des molécules A et un certain nombre de points représentant des molécules A' : toutes les molécules A situées dans cette cellule auront la même énergie ⁽²⁾ E_i , toutes les molécules A' auront la même énergie E'_i , mais E_i sera généralement différent de E'_i et il sera seulement possible d'établir une correspondance entre ces énergies ; un groupe de g_i cellules sera caractérisé à la fois, par les valeurs E_i et E'_i . Parmi ces g_i cellules, il y en aura $g_i^{(0,0)}$ qui ne contiendront aucune molécule, $g_i^{(1,0)}$ qui contiendront une molécule A et aucune de A', et, en général, il y en aura $g_i^{(k,k')}$ contenant k molécules A et k' molécules A'. C'est sur ces nombres $g_i^{(k,k')}$ que devront porter nos raisonnements, au lieu des nombres $g_i^{(k)}$ des chapitres précédents. Ce point étant bien établi, le calcul de la probabilité se fera exactement comme précédemment et la probabilité W de l'ensemble, mesurée comme toujours par le nombre de complexions réalisant la même distribution, sera :

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{\prod_{k,k'} g_i^{(k,k')}!} \quad \left. \begin{aligned} \sum_{k,k'} g_i^{(k,k')} &= g_i \\ \sum_{i,k,k'} k g_i^{(k,k')} &= N \\ \sum_{i,k,k'} k' g_i^{(k,k')} &= N' \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

⁽¹⁾ On pourrait penser que f n'est peut-être pas le même pour toutes les espèces de molécules ; en réalité, on aura toujours $f = 3$ car on ne tiendra compte que des mouvements de translation, la quantification des mouvements de rotation obligeant à considérer comme molécules d'espèces différentes celles qui ne sont pas dans le même état de rotation.

⁽²⁾ Nous appelons toujours « énergie » de la particule l'expression $\frac{\partial U}{\partial n_i}$.

L'énergie U devra aussi être constante; elle dépend explicitement du volume total V et des nombre n_i et n'_i ; on devra donc chercher le maximum de W quand on varie les $g_i^{(k,k')}$ en tenant compte des équations de condition.

En utilisant le procédé classique pour rendre les $\delta g_i^{(k,k')}$ indépendants, on trouvera la loi de répartition ⁽¹⁾ :

$$g_i^{(k,k')} = \alpha_i e^{-k(\gamma + \beta E_i) - k'(\gamma' + \beta E'_i)} \quad (19)$$

Cas où il existe des équilibres chimiques. — Nous traiterons le cas d'un mélange de trois corps A , A' et A'' , entre lesquels il existe un équilibre chimique représenté par l'équation :



L'expression de la probabilité, de même que la marche générale des calculs, seront semblables aux précédentes, mais nous ne pourrons plus écrire que le nombre total de particules de chaque espèce est constant; il nous faudra remplacer cette condition par celle que, lorsqu'il disparaît ν molécules A , il en apparaît ν' de l'espèce A' et ν'' de l'espèce A'' . En d'autres termes, au lieu de :

$$\delta N = \delta N' = \delta N'' = 0,$$

nous devons écrire :

$$\frac{\delta N}{\nu} = - \frac{\delta N'}{\nu'} = - \frac{\delta N''}{\nu''};$$

cela ne fera donc que deux équations au lieu de trois; nous n'introduirons donc que deux constantes arbitraires au lieu de trois; pour la symétrie, il est cependant plus commode d'introduire trois constantes entre lesquelles on établit une relation, et pour cela nous remplacerons nos deux équations

⁽¹⁾ G. ALLARD. *C. R.*, 199, 1934, p. 451.

tions de condition par trois autres en introduisant une variable auxiliaire x , et en écrivant que les rapports précédents sont égaux à δx . Comme cette variable x doit disparaître du résultat, nous devons établir, entre les nombres $\gamma, \gamma', \gamma''$ par lesquels nous multiplierons ces équations, la relation suivante :

$$v\gamma - v'\gamma' - v''\gamma'' = 0 \quad (20)$$

parce qu'alors on aura :

$$\gamma\delta N + \gamma'\delta N' + \gamma''\delta N'' = (v\gamma - v'\gamma' - v''\gamma'')\delta x = 0,$$

et qu'ainsi δx disparaîtra bien. Le calcul sera donc identique à celui que nous venons de faire pour le cas où il n'y a pas de réaction chimique possible et la loi de répartition sera la même. La seule différence est que l'équation (20) établit une relation entre les constantes γ, γ' et γ'' : cette relation deviendra une équation, bien connue par ailleurs, entre les potentiels chimiques et nous permettra d'aboutir à la loi d'action de masse.

Cas particuliers. — 1° Supposons que les diverses espèces de molécules soient statistiquement indépendantes, c'est-à-dire que la présence d'une molécule A dans une cellule n'influe en rien sur la possibilité de présence d'une molécule A' dans la même cellule ; dans ce cas, les sommations par rapport à k, k' , pourront se faire indépendamment les unes des autres et on aura :

$$\begin{aligned} g_i &= \sum_{k, k'} \alpha_i e^{-k(\gamma + \beta E_i) - k'(\gamma' + \beta E'_i)} \\ &= \alpha_i \left[\sum_k e^{-k(\gamma + \beta E_i)} \right] \times \left[\sum_{k'} e^{-k'(\gamma' + \beta E'_i)} \right] \\ n_i &= \sum_{k, k'} k g_i^{(k, k')} = \alpha_i \left[\sum_k k e^{-k(\gamma + \beta E_i)} \right] \times \left[\sum_{k'} e^{-k'(\gamma' + \beta E'_i)} \right], \end{aligned}$$

d'où :

$$n_i = g_i \frac{\sum_k e^{-k(\gamma + \beta E_i)}}{\sum_k e^{-k(\gamma + \beta E_i)}}.$$

Dans cette équation, k' a complètement disparu ; elle a la même forme que si les molécules A' n'existaient pas ; ce résultat est à rapprocher de la loi de Dalton sur le mélange des gaz.

2° Supposons que le principe d'exclusion de Pauli s'applique, non à chaque gaz pris isolément, mais à l'ensemble, c'est-à-dire que la présence d'une molécule A dans une cellule interdit à une molécule A' d'y être également présente. Dans ce cas on a :

$$g_i = \alpha_i [1 + e^{-(\gamma + \beta E_i)} + e^{-(\gamma' + \beta E'_i)}]$$

et

$$n_i = \alpha_i e^{-(\gamma + \beta E_i)} = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} + 1 + e^{\gamma - \gamma' + \beta(E_i - E'_i)}}.$$

Particularisons encore davantage : supposons qu'il existe un équilibre chimique :



et que les énergies des deux espèces de particules soient égales. On a donc :

$$\gamma = \gamma', \quad E_i = E'_i.$$

Ce cas est celui du gaz électronique en l'absence de champ magnétique : les deux espèces de particules sont les électrons à spins opposés. La formule précédente devient :

$$n_i = n'_i = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} + 2},$$

et le nombre total d'électrons est :

$$n_i + n'_i = \frac{2g_i}{e^{\gamma + \beta E_i + 2}} = \frac{g_i}{e^{(\gamma - \log 2) + \beta E_i + 1}}.$$

La répartition *globale* est une répartition de Fermi dans laquelle le nombre de cellules n'a pas été doublé alors que, dans le premier exemple examiné, on trouverait aussi une répartition de Fermi, mais avec le nombre de cellules doublé. L'expérience étant en faveur de ce dernier résultat, on peut en conclure que le principe de Pauli s'applique à chaque sorte d'électrons isolément, mais non à l'ensemble.

3° Cherchons maintenant les lois de répartition dans le cas où chaque cellule peut contenir zéro, une ou deux particules, *au total*, mais où il ne peut y en avoir plus d'une de l'espèce A. Toute cellule contenant une particule A ne peut donc contenir que zéro ou une molécule A' tandis qu'une cellule ne contenant pas de molécule A peut contenir zéro, une ou deux particules A'.

Les formules sont alors :

$$\begin{aligned} g_i &= \alpha_i \left[1 + e^{-(\gamma + \beta E_i)} + e^{-(\gamma' + \beta E'_i)} \right. \\ &\quad \left. + e^{-2(\gamma' + \beta E'_i)} + e^{-(\gamma + \beta E_i) - (\gamma' + \beta E'_i)} \right] \\ n_i &= \alpha_i e^{-(\gamma + \beta E_i)} \left[1 + e^{-(\gamma' + \beta E'_i)} \right] \\ n'_i &= \alpha_i e^{-(\gamma' + \beta E'_i)} \left[1 + e^{-(\gamma + \beta E_i)} + 2e^{-(\gamma' + \beta E'_i)} \right]. \end{aligned}$$

On voit bien, sur ces formules générales, que la répartition des molécules A est très différente d'une répartition de Fermi ; cependant, pour mettre ce fait plus nettement en évidence, nous envisagerons le cas extrêmement particulier où :

$$\gamma = \gamma' \quad \text{et} \quad E_i = E'_i.$$

Dans ce cas :

$$g_i = \alpha_i \left[1 + 2e^{-(\gamma + \beta E_i)} + 2e^{-2(\gamma + \beta E_i)} \right],$$

$$n_i = \alpha_i e^{-(\gamma + \beta E_i)} \left[1 + e^{-(\gamma + \beta E_i)} \right],$$

$$n'_i = \alpha_i e^{-(\gamma + \beta E_i)} \left[1 + 3e^{-(\gamma + \beta E_i)} \right].$$

On en déduit :

$$\frac{1}{2} \left[n_i \frac{e^{\gamma + \beta E_i - 2}}{e^{\gamma + \beta E_i + 1}} + n'_i \frac{e^{\gamma + \beta E_i + 2}}{e^{\gamma + \beta E_i + 1}} \right] = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i + 1}}.$$

C'est cette expression qui donnerait le nombre de particules dans l'hypothèse de Fermi-Dirac ; on voit à quel point elle est différente de n_i ou de n'_i , puisque, si $\gamma + \beta E_i$ était nul, cette expression vaudrait $\frac{3n'_i - n_i}{4}$, alors que si $\gamma + \beta E_i$ était infini, elle vaudrait $\frac{n_i + n'_i}{2}$.

4° Enfin, admettons que les particules A puissent exister en nombre quelconque dans une même cellule, qu'il ne puisse y avoir plus d'une molécule A' dans chaque cellule, mais que la présence d'une molécule A' entraîne, par une espèce d'attraction de nature spéciale, la présence d'*au moins* q particules de l'espèce A. Nous n'insisterons pas sur le détail des calculs, les exemples plus simples précédents montrant suffisamment comment ils doivent se faire, et nous donnerons seulement les résultats. On trouve :

$$n'_i = \frac{g_i}{e^{(\gamma' + q\gamma) + \beta(E'_i + qE_i)} + 1},$$

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i - 1}} + qn'_i.$$

En somme, les particules A' suivent une répartition de

Fermi, mais dans laquelle l'énergie E_i' serait augmentée de qE_i ; quant aux molécules A, elles obéissent à une répartition donnée par la juxtaposition d'une répartition de Bose-Einstein et de q fois la répartition de A'.

Signification thermodynamique des constantes. — Nous pouvons, en utilisant la relation fondamentale (19) et en remplaçant les factorielles par la formule de Stirling, chercher l'expression de $\log W$:

$$\begin{aligned} \log W &= \sum_i g_i \log g_i - \sum_{i,k,k'} g_i^{(k,k')} \log g_i^{(k,k')} \\ &= \sum_i g_i \log g_i - \sum_{i,k,k'} g_i^{(k,k')} [\log \alpha_i - k(\gamma + \beta E_i) - k'(\gamma' + \beta E_i')] \\ &= \beta \left(\sum_i n_i E_i + \sum_i n'_i E'_i \right) + \gamma N + \gamma' N' + \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} \quad (21) \end{aligned}$$

Admettant d'ailleurs que l'énergie U est fonction homogène et du premier degré ⁽¹⁾ des n_i , n'_i et V , c'est-à-dire que

$\frac{U}{V}$ ne dépend que des rapports $\frac{n_i}{V}$ et $\frac{n'_i}{V}$, nous aurons :

$$U = \sum_i n_i E_i + \sum_i n'_i E'_i + V \frac{\partial U}{\partial V},$$

et (21) pourra s'écrire :

$$\log W = \beta \left(U - V \frac{\partial U}{\partial V} \right) + \gamma N + \gamma' N' + \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} \quad (21')$$

équation qui remplace la formule (7). Pour interpréter cette relation, nous allons, comme nous l'avons fait pour la formule (7), faire subir à notre système une transformation réversible, telle par conséquent qu'à chaque instant la

⁽¹⁾ La raison de cette hypothèse a été exposée en détail dans le cas du corps pur.

probabilité soit représentée par (21) ; nous admettrons aussi que l'ensemble reste homogène, ce qui se traduira, comme nous l'avons déjà vu, par la condition :

$$\frac{\partial g_i}{g_i} = \frac{\partial V}{V}.$$

En différentiant (21) on obtient :

$$\begin{aligned} \delta \log W = & \beta \delta \left(\sum_i n_i E_i + \sum_i n'_i E'_i \right) \\ & + \left(\sum_i n_i E_i + \sum_i n'_i E'_i \right) \delta \beta + \gamma \delta N + N \delta \gamma + \gamma' \delta N' + N' \delta \gamma' \\ & + \sum_i \delta g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} + \sum_i \alpha_i \delta \left(\frac{g_i}{\alpha_i} \right). \end{aligned}$$

Mais, de :

$$g_i = \sum_{k, k'} g_i^{(k, k')} = \alpha_i \sum_{k, k'} e^{-k(\gamma + \beta E_i) - k'(\gamma' + \beta E'_i)}$$

on tire :

$$\begin{aligned} \delta \left(\frac{g_i}{\alpha_i} \right) = & - \sum_{k', k} e^{-k(\gamma + \beta E_i) - k'(\gamma' + \beta E'_i)} \\ & [k \delta \gamma + k' \delta \gamma' + \beta (k \delta E_i + k' \delta E'_i) + (k E_i + k' E'_i) \delta \beta] \end{aligned}$$

et par suite :

$$\begin{aligned} \sum_i \alpha_i \delta \left(\frac{g_i}{\alpha_i} \right) = & - \left[N \delta \gamma + N' \delta \gamma' + \beta \left(\sum_i n_i \delta E_i + \sum_i n'_i \delta E'_i \right) \right. \\ & \left. + \left(\sum_i n_i E_i + \sum_i n'_i E'_i \right) \delta \beta \right]. \end{aligned}$$

Il reste finalement :

$$\delta \log W = \beta \delta U + \gamma \delta N + \gamma' \delta N' + \left[\frac{1}{V} \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} - \beta \frac{\partial U}{\partial V} \right] \delta V.$$

En posant :

$$-\frac{\gamma}{m\beta} = \varpi, \quad (22)$$

$$-\frac{\gamma'}{m'\beta} = \varpi', \quad (23)$$

$$\frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{V} \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i} - \beta \frac{\partial U}{\partial V} \right] = p \quad (24)$$

on aura :

$$\delta \log W = \beta(\delta U - \varpi \delta M - \varpi' \delta M' + p \delta V).$$

Dans ces équations, m et m' sont les masses des molécules A et A', et on a désigné par $M = Nm$ et $M' = N'm'$ les masses des constituants du mélange. Il est facile de conclure de là que β doit encore être proportionnel à l'inverse de la température absolue et par suite est encore donné par la relation (12); ϖ et ϖ' représentent les potentiels chimiques; $k \log W$ devra encore être identifié avec l'entropie du mélange et p représentera la pression *totale* : le procédé que nous avons employé ne permet pas de définir une pression *partielle* pour chaque constituant.

Reportons les valeurs de γ , γ' et $\sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i}$ dans la relation (21') et nous obtiendrons une relation connue :

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} = \log W = \beta U - \beta V \frac{\partial U}{\partial V} - m\beta\varpi N - m'\beta\varpi' N' \\ + \beta p V + \beta V \frac{\partial U}{\partial V} \end{aligned}$$

ou :

$$TS = U - M\varpi - M'\varpi' + pV.$$

L'équation (24) donnant la pression p peut s'écrire :

$$\left(p + \frac{\partial U}{\partial V} \right) V = kT \sum_i g_i \log \frac{g_i}{\alpha_i}.$$

Plaçons-nous dans le cas où les deux espèces de molécules sont statistiquement indépendantes et transformons un

peu cette relation en remplaçant les α_i par leurs valeurs. On trouvera facilement :

$$\left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\right) V = kT \sum_i g_i \left[\log \sum_k e^{-k(\gamma + \beta E_i)} + \log \sum_{k'} e^{-k'(\gamma' + \beta E'_i)} \right];$$

et si l'on pose :

$$\left. \begin{aligned} p_A &= -\Pi + \frac{kT}{V} \sum_i g_i \log \sum_k e^{-k(\gamma + \beta E_i)} \\ p_{A'} &= -\Pi' + \frac{kT}{V} \sum_i g_i \log \sum_{k'} e^{-k'(\gamma' + \beta E'_i)} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

avec

$$\Pi + \Pi' = \frac{\partial U}{\partial V},$$

on pourra écrire :

$$p = p_A + p_{A'}. \quad (26)$$

Or, les relations (25) ont la même forme que celles qui définiraient la pression si tout le volume était occupé par un seul des constituants. Cela nous permet d'appeler les quantités p_A et $p_{A'}$ les *pressions partielles* des constituants A et A', et la relation (26) exprime que la pression totale est égale à la somme des pressions partielles. Tout ce que nous avons dit de la pression dans le cas d'un constituant unique peut se répéter pour la pression partielle de chacun des constituants d'un mélange ; nous n'y reviendrons pas ; en particulier nous laisserons de côté tout ce que nous avons dit de la dégénérescence, qui s'applique mot pour mot. Mais nous ferons remarquer que ce n'est que pour les gaz parfaits, c'est-à-dire lorsque les interactions sont nulles, que l'on peut énoncer la loi connue suivant laquelle la pression partielle d'un constituant est égal à la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul tout le volume : en effet, les pressions internes Π et Π' ne sont pas définies et on ne connaît que leur somme.

Loi d'action de masse. — Il nous reste à examiner la question de la définition de l'*activité* d'un constituant d'un mélange, notion qui sera assez importante puisque c'est par son intermédiaire que la relation (20) nous fournira un énoncé rigoureux de la loi d'action de masse. Il semble bien qu'il ne soit pas possible de définir cette activité sans faire intervenir la notion de parois semi-perméables ; nous imaginerons donc que, par des dispositifs convenables, il est possible d'avoir, *en équilibre avec le mélange*, des échantillons de chacun des corps purs constituant ce mélange et nous définirons l'activité d'un constituant du mélange comme égale à l'activité de l'échantillon pur correspondant ; nous devons donc raisonner sur des systèmes hétérogènes : c'est un cas sur lequel nous reviendrons et nous verrons que les constantes γ relatives à un même corps ont la même valeur, tant dans le mélange que dans l'échantillon de corps pur. Or, la formule (17) montre que l'activité est proportionnelle à $e^{-\gamma}$; en d'autres termes, en appelant a cette activité, γ sera égal à $(-\log a)$ augmenté d'un terme ne dépendant que de la température.

Supposons alors que nous ayons un mélange de trois constituants, A, A' et A'' ; nous avons vu que s'il existe entre ces trois corps un équilibre chimique représenté par

$$\nu A \rightleftharpoons \nu' A' + \nu'' A'',$$

on doit avoir, entre les constantes γ , γ' et γ'' de la loi de répartition, l'équation (20) :

$$\nu\gamma - \nu'\gamma' - \nu''\gamma'' = 0.$$

En remplaçant les γ en fonction des activités a , a' et a'' , on voit que l'expression :

$$\nu' \log a' + \nu'' \log a'' - \nu \log a = \log \frac{a'^{\nu'} a''^{\nu''}}{a^{\nu}}$$

ne dépendra que de la température, et c'est précisément là la loi d'action de masse sous sa forme la plus rigoureuse.

Nous laisserons de côté cette loi générale, dont l'étude détaillée serait très pénible et nous étudierons seulement sa forme limite, lorsque les concentrations sont assez faibles pour qu'on puisse négliger à la fois les interactions et la dégénérescence, c'est-à-dire en somme lorsqu'on a affaire à des gaz parfaits. Nous savons en effet, que, sous leur forme limite, les formules de répartition sont les suivantes ⁽¹⁾ :

$$N = \sum_i n_i = e^{-\gamma} \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = e^{-\gamma} V f(T)$$

$$pV = NkT.$$

Si on représente par $\mathfrak{N}$ le nombre d'Avogadro, la concentration moléculaire classique c est donnée par :

$$c = \frac{N}{\mathfrak{N}V} = \frac{e^{-\gamma} f(T)}{\mathfrak{N}}.$$

On en tire la valeur de γ :

$$\gamma = -\log \frac{\mathfrak{N}c}{f(T)} = -\log c + \log f(T) - \log \mathfrak{N}.$$

En reportant cette valeur dans l'équation (20) on obtient :

$$\begin{aligned} -\nu' \log c' - \nu'' \log c'' + \nu \log c &= \nu \log f(T) \\ &- \nu' \log f'(T) - \nu'' \log f''(T) - (\nu - \nu' - \nu'') \log \mathfrak{N} \end{aligned}$$

ou enfin :

$$\frac{c^\nu}{c'^{\nu'} c''^{\nu''}} = \mathfrak{N}^{\nu' + \nu'' - \nu} \frac{f^\nu}{f'^{\nu'} f''^{\nu''}} = K, \quad (27)$$

c'est-à-dire la loi d'action de masse sous sa forme habituelle. Pour vérifier que ce résultat est bien conforme à ce que

(1) Elles sont, dans ces conditions, identiques à celles de la statistique de Boltzmann.

donne la thermodynamique classique, il nous est loisible de calculer la dérivée de K par rapport à la température :

$$\frac{d \log K}{dT} = \nu \frac{d \log f}{dT} - \nu' \frac{d \log f'}{dT} - \nu'' \frac{d \log f''}{dT}.$$

Comme les différenciations doivent se faire à volume constant, on a :

$$\frac{df}{dT} = - \frac{1}{V} \sum_i g_i e^{-\beta E_i} E_i \frac{d\beta}{dT} = \frac{1}{V k T^2} \sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}$$

et

$$\frac{d \log f}{dT} = \frac{1}{k T^2} \frac{\sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} = \frac{\bar{E}}{k T^2},$$

en appelant $\bar{E}$ la valeur moyenne de l'énergie des molécules de l'espèce A. On a donc, finalement :

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\nu \bar{E} - \nu' \bar{E}' - \nu'' \bar{E}''}{k T^2}.$$

Or, dans les conditions où nous nous sommes placés, la chaleur de réaction Q à volume constant est donnée par :

$$Q = \mathcal{R}(\nu' \bar{E}' + \nu'' \bar{E}'' - \nu \bar{E});$$

d'où :

$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{Q}{\mathcal{R} k T^2} = - \frac{Q}{R T^2}.$$

qui n'est autre que l'équation bien connue de van't Hoff : c'est la seule que fournisse directement la thermodynamique ; mais, en statistique, nous pouvons aller plus loin puisque l'équation (27) nous fournit la constante K de la loi d'action de masse en termes finis. Il en résulte qu'alors que la thermodynamique classique ne peut calculer $\log K$ que par intégration de l'équation de van't Hoff, ce qui introduit une constante d'intégration que l'on détermine par application d'une hypothèse complémentaire, le principe de Nernst,

la mécanique statistique permet de calculer directement $\log K$, sans constante arbitraire : on peut donc prévoir que les *constantes chimiques* de Nernst pourront être calculées théoriquement. Nous allons calculer effectivement la valeur de $\log K$ en nous plaçant dans le cas particulier où l'énergie d'une molécule de l'espèce A, par exemple, est la somme de l'énergie cinétique de translation de cette molécule, donnée par la mécanique classique, et d'une énergie intramoléculaire E_0 que nous supposons être la même pour *toutes* les molécules de l'espèce A, c'est-à-dire que nous n'admettons qu'un *seul état énergétique interne* pour chaque espèce de molécules. Nous verrons ensuite comment on peut passer de ce cas à celui où il existe plusieurs états énergétiques. Comme l'on a, d'après (27) :

$$\log K = (\nu' + \nu'' - \nu) \log \mathfrak{K} + \nu \log f - \nu' \log f' - \nu'' \log f'',$$

il suffira de calculer la valeur de $\log f$ par exemple, f étant d'ailleurs donné par la formule :

$$f = \frac{1}{V} \sum_i g_i e^{-\beta E_i}.$$

Si on appelle E_{ic} l'énergie cinétique, on a, par hypothèse :

$$E_i = E_0 + E_{ic},$$

et par suite :

$$f = \frac{1}{V} \sum_i g_i e^{-\beta(E_0 + E_{ic})} = \frac{e^{-\frac{E_0}{kT}}}{V} \sum_i g_i e^{-\beta E_{ic}}.$$

Les variables qui définissent le mouvement sont les coordonnées cartésiennes x, y, z et les moments conjugués p_x, p_y, p_z ; l'énergie cinétique se met sous la forme :

$$E_{ic} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}.$$

Pour le nombre g_i de cellules, nous devons écrire :

$$g_i = \frac{n}{h^3} dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$$

et le signe $\sum$ se transforme en signe $\int$. Les variables p_x , p_y , p_z peuvent varier de $-\infty$ à $+\infty$ et les coordonnées cartésiennes x , y , z entre des limites indiquées par la forme du récipient. On trouve alors aisément :

$$\sum_i g_i e^{-\beta E_{ic}} = V \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3};$$

par suite :

$$f = e^{-\frac{E_0}{kT}} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

ou

$$\log f = -\frac{E_0}{kT} + \frac{3}{2} \log T + \log B\mathfrak{K},$$

en posant :

$$B = \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}}{\mathfrak{K} h^3} = \frac{(2\pi MR)^{\frac{3}{2}}}{\mathfrak{K} h^3},$$

M étant la masse moléculaire ; cette constante B ne dépend que de la nature de la molécule. On aura des relations analogues pour les autres corps entrant en réaction, et on obtiendra, pour la constante de la loi d'action de masse :

$$\log K = \frac{\nu' E'_0 + \nu'' E''_0 - \nu E_0}{kT} + \frac{3}{2} (\nu - \nu' - \nu'') \log T \\ + \nu \log B - \nu' \log B' - \nu'' \log B''.$$

Les deux premiers termes de cette expression sont ceux qui proviennent de l'intégration, *sans constante*, de l'équation de van't Hoff. Il en résulte que la constante d'intégration C vaut :

$$C = \nu \log B - \nu' \log B' - \nu'' \log B'';$$

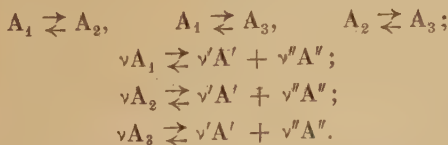
on voit que cette constante peut se calculer très simplement par une règle d'additivité : c'est en somme le théorème de Nernst, les constantes chimiques étant données par $\log B$.

Dans ce qui précède, la loi d'action de masse a été exprimée en fonction des concentrations ; si on l'exprime avec les pressions partielles (celles-ci étant mesurées en hectopièzes), comme on le fait souvent, et si, de plus, on utilise les logarithmes vulgaires, on obtient, pour la constante généralement désignée par i , la valeur :

$$i = 1,5 \log_{10} M + \log_{10} \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}} R^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{G}^4 h^3 \times 10^6} = -1,58 + 1,5 \log_{10} M.$$

C'est là une expression connue mais qui n'a été établie que par l'étude des tensions de vapeur d'un corps pur et en appliquant le principe de Nernst à la phase condensée ; il est intéressant de retrouver ce même résultat par une étude directe de la réaction chimique.

Cas de plusieurs états énergétiques internes distincts. — Pour ne pas compliquer inutilement les notations, nous supposerons que les molécules de l'espèce A seules sont susceptibles d'exister sous trois états dont les énergies seront désignées par E_{01} , E_{02} et E_{03} . Quant aux molécules A' et A'', elles n'existeront que sous un seul état, d'énergie E'_0 et E''_0 . Nous ramènerons simplement ce cas au précédent en supposant qu'on a affaire à un mélange de *cinq* corps, avec *six* équilibres chimiques possibles :



Nous aurons donc à introduire cinq potentiels chimiques,

ou cinq constantes, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma'$ et γ'' ; les six équilibres imposent seulement que l'on ait :

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3, \\ \nu\gamma_1 - \nu'\gamma' - \nu''\gamma'' = 0;$$

ces relations deviendront, avec les approximations qui nous ont donné la loi (27) :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{f_1}{f_2} \quad \frac{c_1}{c_3} = \frac{f_1}{f_3} ; \\ \frac{c_1^\nu}{c_1^{\nu'} c_1^{\nu''}} = \frac{f_1^\nu}{f_1^{\nu'} f_1^{\nu''}} \mathcal{R}^{\nu' + \nu'' - \nu}.$$

Introduisons maintenant la concentration globale en molécules de l'espèce A :

$$c = c_1 + c_2 + c_3 = c_1 \left(1 + \frac{f_2}{f_1} + \frac{f_3}{f_1} \right) = \frac{c_1}{f_1} (f_1 + f_2 + f_3).$$

La troisième des équations précédentes s'écrira :

$$\frac{c^\nu}{c^{\nu'} c^{\nu''}} = \frac{f^\nu}{f^{\nu'} f^{\nu''}} \mathcal{R}^{\nu' + \nu'' - \nu}$$

si l'on pose :

$$f = f_1 + f_2 + f_3, \quad (28)$$

c'est-à-dire que l'équation (27) sera encore vérifiée si f est donné par (28). Avant d'aller plus loin, nous devons nous assurer que l'hypothèse faite de considérer chaque état énergétique comme définissant une espèce particulière de molécules ne conduit pas à des contradictions avec la thermodynamique, et pour cela il suffit de vérifier que la valeur (28) de la fonction f permet bien de retrouver l'équation de van't Hoff : d'après la façon même dont nous avons vérifié cette formule dans le cas général, il suffit de montrer qu'on a encore :

$$\frac{d \log f}{dT} = \frac{\bar{E}}{kT^2},$$

$\bar{E}$ étant l'énergie moyenne de toutes les molécules de l'espèce A, quel que soit leur état énergétique interne, c'est-à-dire, en appelant $\bar{E}_1$, $\bar{E}_2$, $\bar{E}_3$ les énergies moyennes des divers états possibles :

$$\bar{E} = \frac{c_1}{c} \bar{E}_1 + \frac{c_2}{c} \bar{E}_2 + \frac{c_3}{c} \bar{E}_3.$$

Or on a :

$$\begin{aligned} \frac{d \log f}{dT} &= \frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \frac{1}{f} \left(\frac{df_1}{dT} + \frac{df_2}{dT} + \frac{df_3}{dT} \right) \\ &= \frac{f_1}{f} \frac{d \log f_1}{dT} + \frac{f_2}{f} \frac{d \log f_2}{dT} + \frac{f_3}{f} \frac{d \log f_3}{dT}. \end{aligned}$$

Comme d'ailleurs :

$$\begin{aligned} \frac{f_1}{f} &= \frac{c_1}{c}, \\ \frac{d \log f_1}{dT} &= \frac{\bar{E}_1}{kT^2}, \end{aligned}$$

et des relations analogues avec les indices 2 et 3, on en conclut :

$$\frac{d \log f}{dT} = \frac{c_1}{c} \frac{\bar{E}_1}{kT^2} + \frac{c_2}{c} \frac{\bar{E}_2}{kT^2} + \frac{c_3}{c} \frac{\bar{E}_3}{kT^2} = \frac{\bar{E}}{kT^2},$$

ce qui est précisément la relation qu'il fallait démontrer. L'équation (28) est donc bien exempte de contradictions et nous pouvons l'utiliser sans crainte. Les calculs faits précédemment montrent que :

$$f_1 = B_1 \mathcal{N} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{01}}{kT}},$$

et deux autres relations analogues ; on peut donc écrire :

$$f = \mathcal{N} T^{\frac{3}{2}} \left(B_1 e^{-\frac{E_{01}}{kT}} + B_2 e^{-\frac{E_{02}}{kT}} + B_3 e^{-\frac{E_{03}}{kT}} \right),$$

B_1 , B_2 et B_3 étant peu différents les uns des autres, car les masses des divers états de la molécule A sont assez voisines.

Molécules diatomiques. — Pour tenir compte de la quantification des mouvements de rotation, il nous suffira de considérer chaque état de rotation comme constituant un état énergétique interne distinct, ce qui est facile d'après ce qui précède. Dans ce cas, les constantes $B_1, B_2, \dots$, sont rigoureusement égales puisque les masses le sont; l'énergie cinétique de rotation vaut, en mécanique ondulatoire :

$$n(n+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I},$$

n étant un entier et I le moment d'inertie. De plus, un état correspondant à un nombre n est dégénéré, la dégénérescence étant d'ordre $2n+1$, c'est-à-dire que l'on doit admettre l'existence de $2n+1$ espèces de molécules ayant l'énergie précédente; dans le langage de la théorie de Bohr, on dirait qu'il y a $2n+1$ orientations possibles de l'axe de rotation. Dans ces conditions, nous aurons :

$$f = \mathfrak{N} B T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \sum_n (2n+1) e^{-n(n+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I kT}}.$$

La somme est une fonction que F. Perrin a déjà rencontrée ⁽¹⁾ dans l'étude des mouvements browniens de rotation. Il a montré que l'on peut développer cette fonction en série asymptotique de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \sum_n (2n+1) e^{-n(n+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I kT}} \\ = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{h^2}{8\pi^2 I kT} + \frac{4}{315} \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I kT} \right)^2 + \dots \end{aligned}$$

Si, par conséquent, $\frac{h^2}{8\pi^2 I kT}$ est assez petit, on pourra se borner au premier terme qui sera très grand, et on aura :

$$f = \mathfrak{N} B T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{h^2},$$

⁽¹⁾ *Ann. Ec. Norm.* (3), XLV, 1928, p. 1.

et, en remplaçant B par sa valeur :

$$f = \mathcal{N} \cdot \frac{2(2\pi)^{\frac{7}{2}} k^{\frac{5}{2}} M^{\frac{3}{2}} I}{\mathcal{N}^{\frac{5}{2}} h^5} T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{E_0}{kT}}.$$

Un calcul, très analogue à celui que nous avons indiqué pour les mouvements de translation, permet de voir que c'est précisément cette expression que l'on trouverait si l'on ne quantifiait pas les mouvements de rotation.

On aura un résultat un peu plus précis en conservant le second terme du développement en série, ce qui donne :

$$f = \mathcal{N} \cdot \frac{2 \times (2\pi)^{\frac{7}{2}} k^{\frac{5}{2}} M^{\frac{3}{2}} I}{\mathcal{N}^{\frac{5}{2}} h^5} T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \left(1 + \frac{h^2}{24\pi^2 I kT} \right),$$

ou, très sensiblement :

$$\log f = \log \mathcal{N} + \log \cdot \frac{2 \times (2\pi)^{\frac{7}{2}} k^{\frac{5}{2}} M^{\frac{3}{2}} I}{\mathcal{N}^{\frac{5}{2}} h^5} + \frac{5}{2} \log T - \frac{E_0 - \frac{h^2}{24\pi^2 I}}{kT}.$$

Cela revient, en somme, à admettre la même formule que ci-dessus, mais en diminuant l'énergie E_0 de la petite quantité $\frac{h^2}{24\pi^2 I}$.

Si l'on reporte ces expressions de $\log f$ dans la valeur de la constante d'action de masse, on voit que la constante chimique i d'une molécule diatomique est donnée par :

$$\begin{aligned} i &= 1,5 \log_{10} M + \log_{10} I + \log_{10} \frac{2 \times (2\pi)^{\frac{7}{2}} R^{\frac{7}{2}}}{\mathcal{N}^{\frac{5}{2}} h^5 \times 10^6} \\ &= 36,82 + 1,5 \log_{10} M + \log_{10} I. \end{aligned}$$

Nous étudierons maintenant le cas où, les constantes B_1 , B_2 , ... étant égales, les divers états énergétiques possibles ne diffèrent les uns des autres que par un nombre entier de quanta ε , qui pourront être, par exemple, des quanta de

vibration interne. Nous admettrons aussi que la molécule est diatomique et nous poserons :

$$B_1 = B_2 = \dots = B = \frac{2 \times (2\pi)^{\frac{7}{2}} R^{\frac{5}{2}} M^{\frac{3}{2}} I}{\mathfrak{N}^3 h^5}.$$

$$E_{03} - E_{02} = E_{02} - E_{01} = \epsilon.$$

$$E_{01} = E_0,$$

le nombre des états possibles étant infini. Dans ces conditions on a :

$$f = \mathfrak{N} B T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + e^{-2\frac{\epsilon}{kT}} + \dots \right)$$

$$= \mathfrak{N} B T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}}},$$

et par suite :

$$\log f = -\frac{E_0}{kT} + \frac{5}{2} \log T + \log B \mathfrak{N} - \log \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right).$$

Dans le cas où ϵ serait assez petit, on pourrait développer l'exponentielle en série et on obtiendrait :

$$f = \mathfrak{N} \frac{Bk}{\epsilon} T^{\frac{7}{2}} e^{-\frac{E_0}{kT}}$$

et

$$\log f = -\frac{E_0}{kT} + \frac{7}{2} \log T + \log \frac{\mathfrak{N} B k}{\epsilon}.$$

Si l'on reporte cette dernière valeur dans l'expression (27) de la constante de la loi d'action de masse, on trouve que la constante chimique prend alors la valeur suivante :

$$i = 1,5 \log_{10} M + \log_{10} I - \log_{10} \epsilon + \log_{10} \frac{2 \times (2\pi)^{\frac{7}{2}} R^{\frac{5}{2}}}{\mathfrak{N}^3 h^5 \times 10^6}.$$

Dans le cas, opposé au précédent, où $\frac{\epsilon}{kT}$, au lieu d'être

très petit, serait très grand, $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ serait petit, et en développant le logarithme en série, on obtiendrait :

$$\log f = -\frac{E_0}{kT} + \frac{5}{2} \log T + \log B\mathfrak{N} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} ;$$

le dernier terme étant petit, la constante chimique aura à peu près la même valeur que si les termes de vibration interne n'existaient pas.

CHAPITRE V

Mélanges hétérogènes.

Règle des phases. — Il ne nous reste plus, pour achever le programme que nous nous étions tracé dans l'introduction, qu'à étudier le cas, tout à fait général, d'un système chimique en équilibre comprenant plusieurs phases et plusieurs constituants. Si l'on tient compte de tout ce qui précède, cette étude sera naturellement très brève, puisque nous admettrons, comme cela a déjà été exposé, que la loi de répartition reste la même que quand il n'y a qu'une seule phase, c'est-à-dire qu'elle est donnée par :

$$g_i^{(k, k')} = \alpha_i e^{-k(\gamma + \beta E_i) - k'(\gamma' + \beta E_i')},$$

les diverses phases étant seulement caractérisées par ce fait qu'il existe des régions dans lesquelles les énergies d'interaction sont très différentes de ce qu'elles sont dans les autres. Sans qu'il soit nécessaire d'insister, on voit de suite que chaque phase pourra être considérée comme isolément en équilibre, mais que pour que toutes ces phases puissent coexister, il faut que les constantes β , γ , γ' , ..., soient les mêmes dans ces diverses phases, c'est-à-dire que la température, aussi bien que les potentiels chimiques de chaque constituant doivent être uniformes. Si, par suite, il y a p constituants, l'état du système sera parfaitement déterminé si l'on connaît seulement $p + 1$ quantités qui sont précisément les nombres β , γ , γ' , Il peut d'ailleurs se faire que la connaissance de ces $p + 1$ nombres ne soit pas nécessaire, ou, plus

exactement, qu'il existe certaines relations permettant d'en calculer *a priori* un certain nombre quand on connaît les autres. Ce sera déjà le cas, comme nous l'avons vu, s'il existe des réactions chimiques d'équilibre entre les p constituants, c'est-à-dire si tous ne sont pas indépendants : en effet, pour chaque réaction d'équilibre, il existe une relation linéaire entre les γ ; si, par conséquent, il y a q réactions réversibles possibles, il y aura q relations linéaires, ce qui permettra de déterminer q des quantités γ en fonction des $p - q$ autres. Il ne restera donc déjà que $p - q + 1$ quantités arbitraires, l'une de ces quantités étant *nécessairement* β , c'est-à-dire la température.

Mais il y a plus, car un raisonnement calqué sur celui que nous avons fait dans le cas d'un constituant unique permettra de montrer que la *pression totale* doit être la même pour toutes les phases. Nous ne répéterons pas ce raisonnement qui ne présente absolument que des difficultés de notation ; mais comme la pression, pour chaque phase, s'exprime finalement en fonction de β et des γ , on voit que cette condition d'égalité des pressions permettra d'écrire un nombre d'équations égal au nombre de phases moins une entre les diverses constantes. Soit φ le nombre de phases ; les $\varphi - 1$ relations ainsi obtenues permettront en général de déterminer $\varphi - 1$ des constantes en fonction des

$$p - q + 1 - (\varphi - 1) = p - q + 2 - \varphi$$

autres. Si nous appelons *variance* $\mathcal{V}$ le nombre de constantes dont dépend la loi de répartition, on voit qu'en général on aura :

$$\mathcal{V} = p - q + 2 - \varphi,$$

ce qui constitue la règle des phases. Mais on doit remarquer que ce résultat n'est pas absolument certain. Le nombre total de constantes à connaître est bien toujours égal à $p + 1$; les q relations linéaires entre les coefficients γ déterminent

toujours q de ces coefficients en fonction des $p - q$ autres ; mais il peut se faire que les $\varphi - 1$ relations provenant de l'uniformité de la pression ne soient pas toutes indépendantes, à condition qu'il existe des relations convenables entre les diverses énergies ; l'existence de telles relations est, à la vérité, peu probable, mais elle reste possible ; dans ce cas, les $\varphi - 1$ relations ne détermineraient qu'un nombre de constantes inférieur à $\varphi - 1$, et la variance $\mathcal{V}$ serait alors *supérieure* à l'expression $p - q + 2 - \varphi$; il ne serait par exemple pas impossible de rencontrer des systèmes en équilibre pour lesquels cette expression serait négative. Ainsi, si l'on fait cristalliser une solution d'un racémique par compensation, on peut obtenir un système en équilibre constitué par *quatre phases* : vapeur du solvant, solution, cristaux de chacun des énantiomorphes, et par *trois constituants* entre lesquels existe *une réaction d'équilibre*, la transformation des deux énantiomorphes l'un dans l'autre. On a donc :

$$\mathcal{V} = 3 - 1 + 2 - 4 = 0 ;$$

le système devrait être invariant, et pourtant l'expérience montre qu'il est monovariant. Il n'est sans doute pas absurde de supposer qu'on puisse trouver une température correspondant à une sorte de point d'eutexie pour laquelle il se dépose, en outre, du solvant solide. Dans ce cas le nombre de phases serait *cinq* et on aurait :

$$\mathcal{V} = 3 - 1 + 2 - 5 = -1,$$

c'est-à-dire une variance négative. Cela correspond à ce fait que les énergies des deux espèces énantiomorphes sont rigoureusement égales, ce qui fait que deux des équations provenant de l'uniformité de la pression sont *identiques* : ce sont celles qui correspondent à l'égalité de la pression dans la solution, par exemple, et dans chacune des espèces de cristaux énantiomorphes. A cette égalité des énergies correspond d'ailleurs ce fait que les concentrations des deux corps

dans la solution doivent être rigoureusement égales, c'est-à-dire que, à l'équilibre, la solution doit être complètement racémisée.

Parois semi-perméables et pression osmotique. — Pour en terminer avec cette importante question des mélanges hétérogènes, il nous reste à examiner brièvement la question des parois semi-perméables, parois dont nous avons eu besoin pour définir l'activité d'un constituant d'un mélange. De même que nous avons négligé les couches de passage entre deux phases, nous négligerons ici l'épaisseur de la paroi semi-perméable, ainsi que l'influence de sa nature chimique. Nous ne pourrons donc raisonner que de la façon suivante : un système en équilibre avec une paroi semi-perméable devra être considéré comme la juxtaposition de *deux* phases distinctes dont la surface de séparation n'est pas fixée par la condition de probabilité maximum ; l'un des constituants au moins ne peut traverser la paroi semi-perméable, ce qui fait que, pour ce constituant, il y aura à écrire la constance, non du nombre total de particules, mais du nombre de particules dans chaque phase, soit deux conditions au lieu d'une seule. On verra alors facilement que l'équilibre exige l'uniformité de la température et des potentiels chimiques de ceux des constituants qui traversent librement la paroi.

En ce qui concerne l'uniformité de la pression, nous ne pourrons plus rien dire car le raisonnement qui permettait de démontrer l'égalité de la pression totale de part et d'autre de la surface de séparation était basé essentiellement sur l'hypothèse que la position de cette surface est déterminée par le principe de probabilité maximum ; comme ce principe n'est plus applicable, la pression n'aura plus à être la même des deux côtés et elle sera même, en général, différente. C'est à la différence des pressions de part et d'autre de la paroi semi-perméable qu'on donne le nom de *pression osmotique*. D'une façon plus précise, si nous considérons une

paroi laissant passer librement tous les constituants sauf un, nous dirons que cette différence de pression mesure la pression osmotique de ce constituant dans le mélange.

Dans le cas où l'un des constituants serait en assez grand excès et où on le considérerait comme le « solvant » des autres, la considération d'une paroi perméable à ce seul solvant permettrait de définir une pression osmotique globale.

Il faut remarquer qu'il ne paraît pas possible d'établir un lien simple entre la pression osmotique d'un constituant et sa pression partielle, que d'ailleurs nous avons été impuissants à définir, lorsque les interactions ne sont pas négligeables. En particulier, il est probable que la somme des pressions osmotiques sera différente de la pression totale, sauf dans le cas où les interactions sont négligeables, c'est-à-dire où tous les constituants sont des gaz parfaits.

CONCLUSIONS

Il semble bien que, dans ce qui précède, nous ayons à peu près atteint le but que nous nous étions proposé, celui de retrouver, par des méthodes purement statistiques, l'essentiel des résultats de l'énergétique chimique.

Il reste sans doute encore beaucoup de choses à faire dans cet ordre d'idées ; nous ne nous dissimulons pas, en effet, la faiblesse des raisonnements en ce qui concerne les phases solides possibles. Ces phases étant généralement de nature cristalline, il aurait été nécessaire d'introduire, dans les raisonnements, quelque chose qui permette d'interpréter la variabilité des propriétés avec la direction ; mais ceci ne serait sans doute possible qu'à condition d'imposer une *forme* aux cellules élémentaires d'extension en phase, c'est-à-dire que nous nous serions heurtés à des difficultés au moins égales à celles qui auraient accompagné l'étude de la tension superficielle ; de plus, la rigidité des solides introduirait de nouvelles difficultés : c'est pourquoi l'étude statistique des solides se fait beaucoup plus simplement en assimilant l'agitation thermique à la propagation d'ondes élastiques complètement diffusées ; de même, le point de vue cinétique n'a été qu'ébauché. Par contre, le procédé de calcul que nous avons dû employer s'est montré d'une souplesse remarquable : il permet de traiter des problèmes dans lesquels les hypothèses statistiques peuvent être très compliquées. Cette étude est en somme une première ébauche qui aurait grand besoin d'être améliorée ; il n'en est pas moins vrai que cette première approximation est sans doute aussi bonne que la

thermodynamique classique, puisque celle-ci néglige également, dans la plupart des cas, aussi bien l'anisotropie des phases solides que la capillarité.

Je remercie vivement M. Francis Perrin qui a bien voulu revoir ce travail et dont les suggestions m'ont été extrêmement précieuses.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Principe de la libre rotation.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Janvier 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

